

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR
MARC-ANDRÉ RICHARD

ADSORPTION DE GAZ SUR LES MATÉRIAUX MICROPOREUX
MODÉLISATION, THERMODYNAMIQUE ET APPLICATIONS

FÉVRIER 2009

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Nos travaux sur l'adsorption de gaz dans les matériaux microporeux s'inscrivent dans le cadre des recherches visant à augmenter l'efficacité du stockage de l'hydrogène à bord des véhicules. Notre objectif était d'étudier la possibilité d'utiliser l'adsorption afin d'améliorer l'efficacité de la liquéfaction de l'hydrogène des systèmes à petite échelle. Nous avons également évalué les performances d'un système de stockage cryogénique de l'hydrogène basé sur la physisorption. Comme nous avons affaire à des plages de températures particulièrement étendues et à de hautes pressions dans la région supercritique du gaz, nous avons dû commencer par travailler sur la modélisation et la thermodynamique de l'adsorption.

La représentation de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la température et de la pression par un modèle semi-empirique est un outil utile pour déterminer la masse de gaz adsorbée dans un système mais également pour calculer les effets thermiques liés à l'adsorption. Nous avons adapté le modèle Dubinin-Astakhov (D-A) pour modéliser des isothermes d'adsorption d'hydrogène, d'azote et de méthane sur du charbon actif à haute pression et sur une grande plage de températures supercritiques en considérant un volume d'adsorption invariant. Avec cinq paramètres de régression (incluant le volume d'adsorption V_a), le modèle que nous avons développé permet de très bien représenter des isothermes expérimentales d'adsorption d'hydrogène (de 30 à 293 K, jusqu'à 6 MPa), d'azote (de 93 à 298 K, jusqu'à 6 MPa) et de méthane (de 243 à 333 K, jusqu'à 9 MPa) sur le charbon actif. Le modèle a également été utilisé avec succès pour l'adsorption de l'hydrogène sur différents échantillons de MOF (77 à 298 K, jusqu'à 23 MPa). De plus, les paramètres ont pu être déterminés à partir de seulement deux isothermes, par exemple 77 K et 298 K dans le cas de l'hydrogène, tout en conservant une bonne précision sur toute la plage de températures. Ainsi, non seulement ce modèle permet de réduire considérablement le nombre de points expérimentaux nécessaires lors de la caractérisation de l'adsorption d'hydrogène, mais il permet aussi de prendre la mesure à deux températures facilement accessibles : l'azote liquide et la température ambiante. Nous avons également montré que le modèle pouvait être extrapolé bien au-delà de la pression à laquelle il avait été paramétré. Enfin, il est possible d'attribuer un sens physique aux paramètres du modèle et leur simplicité fait que le modèle est relativement facile à manipuler mathématiquement. (Chapitre 2)

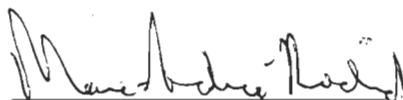
Nous avons calculé l'énergie interne de la phase adsorbée à partir du modèle en nous servant de la thermodynamique des solutions sans négliger le volume d'adsorption. Par la suite, nous avons présenté les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un système d'adsorption et

validé notre démarche en comparant des simulations et des tests d'adsorption et de désorption. En plus de l'énergie interne, nous avons évalué l'entropie, l'énergie différentielle d'adsorption et la chaleur isostérique d'adsorption. Cette dernière est fonction uniquement de la quantité de gaz adsorbée et diminue sensiblement à mesure que les pores se remplissent. Nous avons confirmé que les paramètres α et β de l'énergie libre caractéristique du modèle (ε) représentaient, respectivement, une contribution enthalpique (ou énergétique) et une contribution entropique. En reprenant le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption, nous avons démontré que cette quantité réfère à l'énergie interne de la phase adsorbée plutôt qu'à son enthalpie et qu'elle est trouvée en considérant un volume d'adsorption invariant. Nous avons également fait le lien entre la chaleur isostérique d'adsorption définie avec la fugacité et celle définie avec la pression et le coefficient de compressibilité Z . (Chapitre 3)

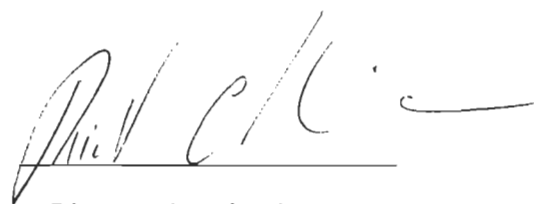
Nous avons étudié la performance d'un système de stockage d'hydrogène par adsorption pour les véhicules. La capacité de stockage d'hydrogène et les performances thermiques d'un réservoir de 150 L contenant du charbon actif Maxsorb MSC-30TM (surface spécifique $\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été étudiées sur une plage de températures de 60 à 298 K et à des pressions allant jusqu'à 35 MPa. Le système a été considéré de façon globale, sans nous attarder à un design particulier. Il est possible de stocker 5 kg d'hydrogène à des pressions de 7.8, 15.2 et 29 MPa pour des températures respectivement de 80, 114 et 172 K, lorsqu'on récupère l'hydrogène résiduel à 2.5 bars en le chauffant. La simulation des phénomènes thermiques nous a permis d'analyser le refroidissement nécessaire lors du remplissage, le chauffage lors de la décharge et le temps de dormance. Idéalement, il faudrait pré-refroidir l'hydrogène, pré-refroidir le réservoir de charbon et évacuer la chaleur d'adsorption tout au long du remplissage. Si la réfrigération est faite par l'intermédiaire d'azote liquide (efficacité de liquéfaction de l'azote liquide $\approx 30 \%$ de l'idéal), l'énergie totale dépensée en compression et en réfrigération lors du stockage par adsorption peut se rapprocher de l'énergie nécessaire à la liquéfaction de l'hydrogène. Chaque kilogramme d'hydrogène stocké nécessite de 8.5 à 15.5 kg d'azote liquide. Pour une décharge en continu à $1200 \text{ L}_{\text{std}}/\text{min}$, un chauffage de 500 W permet de décharger pratiquement tout l'hydrogène contenu dans le réservoir. Sans chauffage, la capacité nette de stockage est affectée sensiblement. Enfin, le temps de dormance peut atteindre quelques semaines pour un système ayant une super-isolation et une pression maximale de 35 MPa. (Chapitre 4)

Nous avons développé un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption avec compression mécanique (ACM) et avons évalué sa faisabilité. L'objectif était d'augmenter sensiblement l'efficacité des systèmes de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle (moins

d'une tonne/jour) et ce, sans en augmenter le coût en capital. Nous avons adapté le cycle de réfrigération par ACM afin qu'il puisse par la suite être ajouté à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène. Nous avons ensuite simulé des cycles idéalisés de réfrigération par ACM. Même dans ces conditions idéales, la réfrigération spécifique est faible. De plus, l'efficacité théorique maximale de ces cycles de réfrigération est d'environ 20 à 30 % de l'idéal. Nous avons réalisé expérimentalement un cycle de réfrigération par ACM avec le couple azote/charbon actif. Le faible transfert thermique dans le charbon et la forte masse thermique parasite du contenant abaissent considérablement l'efficacité (jusqu'à moins de 1 % de l'idéal). Nous avons développé des cycles de liquéfaction de l'hydrogène intégrant la réfrigération par ACM. Même s'ils sont idéalisés, le calcul de leur efficacité montre qu'ils ne sont pas compétitifs par rapport aux liquéfacteurs d'hydrogène à petite échelle disponibles. Nous avons finalement jugé qu'il n'était pas justifié de développer davantage cette technologie. (Chapitre 5)



Étudiant



Directeur de recherche

Avant-propos

Cette thèse présente les travaux dans un ordre logique plutôt que chronologique. Dans les faits, ce projet de doctorat a débuté par le développement d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption, l'essentiel du projet d'origine. Après analyse, nous avons jugé que la liquéfaction de l'hydrogène par adsorption n'avait pas le potentiel nécessaire pour concurrencer la technologie actuelle. Nous n'avons pas écrit d'articles scientifiques à ce sujet. Toutefois, lors de cette étude, nous avons dû adapter un modèle d'adsorption de gaz sur des adsorbants microporeux pour représenter l'adsorption sur de grandes plages de températures au-dessus du point critique. Nous avons également trouvé les propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée à partir du modèle d'adsorption modifié. Nous avons ensuite eu l'occasion d'appliquer ces travaux à l'analyse de systèmes de stockage de l'hydrogène basés sur l'adsorption, dans le cadre d'une collaboration avec Toyota Motor Corporation. Nous décrivons ici d'abord nos travaux sur la modélisation de l'adsorption et la thermodynamique. Par la suite, nous présentons l'analyse de ces deux applications : les systèmes de stockage de l'hydrogène par adsorption et un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Richard Chahine, pour son soutien, sa confiance et sa rigueur. Je remercie le professeur Pierre Bénard pour avoir joué le rôle non officiel de co-directeur et m'avoir donné ses conseils et son soutien. Je remercie spécialement Daniel Cossement, Patrick Chandonia, Annalise Czerny, Marie-Hélène Bégin, Indranil Gosh et Renju Zacharia pour leur aide dans ces recherches. Je ne peux pas passer sous silence le soutien de l'agente d'administration Lucie Bellemare, toujours là pour nous aider. Enfin, je remercie le professeur Jacques Goyette et mon père, Sylvio Richard, pour avoir pris le temps de relire ma thèse et de me faire des suggestions. Toutefois, par-dessus tout, c'est l'amitié de tous ces gens, ainsi que de nombreux autres, qui a rendu mon parcours vraiment agréable et enrichissant.

Ma bourse d'études doctorales du Ministère des Ressources naturelles du Québec m'a encouragé à persévérer en reconnaissant financièrement la valeur de mon travail. De plus, Ressources naturelles Canada, le Conseil national de recherches du Canada ainsi que Toyota Motor Corporation ont permis la réalisation de ces projets par leur financement.

Table des matières

Résumé	ii
Avant-propos.....	v
Remerciements.....	v
Table des matières.....	vi
Liste des figures	viii
Liste des tableaux.....	ix
Acronymes	x
Symboles	xi
SECTION 1.....	1
Chapitre 1 Introduction	2
1.1 Contexte.....	2
1.2 Adsorption dans les matériaux microporeux	3
1.3 Stockage de l'hydrogène dans les adsorbants microporeux	5
1.4 Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption	5
1.5 Structure de la thèse.....	6
Chapitre 2 Modélisation de l'adsorption de gaz dans des matériaux microporeux sur une plage étendue de températures et de pressions dans la région supercritique.....	7
2.1 Bases théoriques et revue de la littérature	7
2.2 Approche de modélisation	14
2.3 Résultats et discussion	17
2.4 Conclusion.....	23
Chapitre 3 Thermodynamique de l'adsorption	26
3.1 Bases théoriques et revue de la littérature	26
3.2 Propriétés thermodynamiques	29
3.3 Simulation du procédé d'adsorption.....	32
3.4 Validations expérimentales.....	34
3.5 Chaleur isostérique d'adsorption	35

3.6	Conclusion.....	37
Chapitre 4 Stockage de l'hydrogène par physisorption dans un charbon actif		39
4.1	Contexte et critères de l'étude	39
4.2	Capacité de stockage	40
4.3	Performance thermique du système.....	41
4.4	Conclusion.....	45
Chapitre 5 Développement d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption		47
5.1	Revue de la littérature et objectifs du projet	47
5.2	Cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique.....	50
5.3	Montage expérimental	59
5.4	Cycle de liquéfaction de l'hydrogène	64
5.5	Conclusion.....	74
Chapitre 6 Conclusion générale et travaux futurs		76
6.1	Modélisation de l'adsorption	76
6.2	Thermodynamique de l'adsorption.....	78
6.3	Stockage de l'hydrogène par physisorption.....	80
6.4	Liquéfaction de l'hydrogène par adsorption.....	81
SECTION 2.....		83
Article 1		84
Article 2		85
Article 3		86
Appendice A		87
Appendice B.....		88
Appendice C.....		92
Appendice D		99
Appendice E.....		104
Références.....		113

Liste des figures

Figure 2.1 : Différence entre l'adsorption absolue (n_a) et l'adsorption en excès (n_{ex})	8
Figure 2.2 : Isothermes d'adsorption H_2 / charbon actif AX-21 TM	9
Figure 2.3 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur l'AX-21 TM en utilisant : l'équation 2.19 et les mesures d'adsorption à 77 et 298 K (a); l'équation 2.20 et tous les isothermes (b); l'équation 2.21 et tous les isothermes (c) et l'équation 2.21 et les mesures d'adsorption à 77 et 298 K (d)	19
Figure 2.4 : Isothermes d'adsorption H_2 / IRMOF-8.	21
Figure 2.5 : Isothermes d'adsorption H_2 / MOF-5.	22
Figure 3.1 : Quantités thermodynamique $\Delta \bar{h}_a^0$ et $\Delta \bar{u}_a$ (a) et ΔU_a (b) de l'hydrogène adsorbé sur le charbon actif AX-21 TM	32
Figure 3.2 : Chaleur isostérique d'adsorption de H_2 sur trois MOF ainsi que sur le charbon actif Maxsorb MSC-30 TM	32
Figure 3.3 : Banc d'essai de stockage d'hydrogène dans un réservoir de charbon actif	35
Figure 5.1 : Exemple de production de « froid » par adsorption	50
Figure 5.2 : Cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique	51
Figure 5.3 : Cycle de réfrigération ACM (avec régénérateurs thermiques et compresseur isotherme)	52
Figure 5.4 : Exemple de cycle de réfrigération par adsorption d'hydrogène	55
Figure 5.5 : Cylindre de charbon; schéma (a), vue du cylindre (b), vue de la bride supérieure, de l'échangeur de chaleur, des thermocouples et des éléments chauffants (c).	60
Figure 5.6 : Banc d'essai de réfrigération par ACM; schéma (a), photo (b).	61
Figure 5.7 : Cycle de réfrigération expérimental ($P_{max}=3.45$ MPa, $P_{min}=0.13$ MPa, $T_{max}=288$ K, $T_{min}=253$ K) ; température et pression (a); capacité et température (b).	63
Figure 5.8 : Cycle Linde-Hampson avec pré-refroidissement à l'azote liquide	64
Figure 5.9 : Cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM	66
Figure 5.10 : Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM	67
Figure 5.11 : Cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec réfrigération à l'hélium	68
Figure 5.12 : Calcul de l'efficacité du cycle de liquéfaction de H_2 avec pré-refroidissement par ACM	69

Figure 5.13 : Chute de température dans les lits d'adsorption.....	72
Figure 5.14 : FOM du cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM (un seul étage d'adsorption).....	73
Figure 5.15 : FOM du cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM (deux étages d'adsorption)	73
Figure B-0.1 : Banc d'essai de stockage d'hydrogène par adsorption cryogénique	88
Figure B-0.2 : Fuites thermiques du banc d'essai de stockage d'hydrogène	90
Figure B-0.3 : Chaleur dégagée à l'azote lors d'un essai d'adsorption de H ₂ (Débit de H ₂ = 16 L _{std} /min pendant 27 minutes (total=38 g), T _{entrée} = 295 K, P _{initiale} =0.14 MPa).....	91
Figure D-0.1 : Diagramme (a) et schéma (b) d'un cycle de liquéfaction idéal (Barron, 1985 : 62)	99
Figure D-0.2 : Schéma (a) et diagramme (b) du cycle Linde-Hampson (Barron, 1985 : 70)	100
Figure D-0.3 : Schéma (a) et diagramme (b) du cycle Claude (Barron, 1985 : 85).....	101
Figure D-0.4 : Schémas du cycle Linde-Hampson pré-refroidi (a) et Claude pré-refroidi (b) (Barron, 1985 : 95-99)	102
Figure D-0.5 : Schéma du cycle de liquéfaction de H ₂ de Praxair (Drnevich, 2003)	102
Figure D-0.6 : Système de liquéfaction de H ₂ avec réfrigérateur à l'hélium (Barron, 1985 : 99)	103

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Paramètres du modèle Dubinin-Astakhov modifié et volume d'adsorption.....	20
Tableau 2-2 : Paramètres du modèle D-A modifié pour l'adsorption de H ₂ sur les adsorbants IRMOF-8 et MOF-5.....	22
Tableau 2-3 : Volume des pores d'adsorbants microporeux.....	22
Tableau 4-1 : Cibles de stockage d'hydrogène fixées par Toyota Motor Corporation	40
Tableau 5-1 : Réfrigération de cycles par ACM (débit massique de gaz de 30 L _{std} /min par kilogramme de charbon)	56
Tableau 5-2 : Efficacité théorique du cycle de réfrigération par ACM	57
Tableau 5-3 : Plage d'opération des lits d'adsorption pour la liquéfaction de H ₂	72
Tableau 5-4 : Masse de charbon pour liquéfier 1 t/jour de H ₂	74

Acronymes

ACM	Adsorption avec compression mécanique (réfrigération ou liquéfaction par)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
COP	Coefficient de performance
D-A	Dubinin-Astakhov
DOE	Ministère de l'énergie des Etats-Unis (<i>Department of Energy</i>)
FOM	Efficacité par rapport à l'idéal
J-T	Joule-Thomson
L-H	Linde-Hampson
MOF	Structure métallo-organique

Symboles

A	Travail molaire différentiel maximal (paramètre du modèle D-A) (J/mol)
c_s	Chaleur spécifique de l'adsorbant (J/kg*K)
f	Fugacité du gaz en équilibre avec la phase adsorbée (Pa)
F_c	Énergie libre de Helmholtz de la phase condensée (adsorbant + adsorbat, par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)
h_a	Enthalpie spécifique de la phase adsorbée (J/mol)
$-\Delta\bar{h}_a$	Chaleur isostérique d'adsorption (définie par rapport au gaz réel) (J/mol)
$-\Delta\bar{h}_a^0$	Chaleur isostérique d'adsorption (calculé avec la fugacité, défini par rapport au gaz parfait) (J/mol)
h_g	Enthalpie spécifique du gaz (J/mol)
h_g^0	Enthalpie spécifique du gaz parfait à une atmosphère et à la température T (J/mol)
k	Paramètre de régression (équation empirique pour la pseudo-pression de saturation)
m	Paramètre de la distribution (modèle D-A), égale à 2 pour la plupart des charbons actifs
m_s	Masse d'adsorbant (kg)
n_a	Adsorption absolue (par unité de masse d'adsorbant) (mol/kg)
n_{ex}	Adsorption en excès (par unité de masse d'adsorbant) (mol/kg)
n_g	Quantité de gaz en équilibre avec la phase adsorbée dans le système (mol)
n_{max}	Adsorption limite (par unité de masse d'adsorbant, paramètre du modèle D-A) (mol/kg)
n_{tot}	Quantité totale d'adsorbable introduit dans le système (mol)
\dot{n}_{in}	Débit de gaz entrant dans le système d'adsorption (mol/s)
\dot{n}_{out}	Débit de gaz sortant du système d'adsorption (mol/s)
P	Pression (Pa)
P_θ	Pression de saturation à la température T (modèle D-A sous-critique) ou pression de référence pour l'adsorption limite (Pa)
P^θ	Pression de référence équivalant à une atmosphère
\dot{Q}	Transfert de chaleur à travers le volume de contrôle (J/s)
R	Constante universelle des gaz (8.314 J/mol*K)
ΔS_a	Entropie de l'adsorbat par rapport à l'entropie du gaz parfait à une atmosphère et à la température T (par unité de masse d'adsorbant) (J/kg*K)
S_c	Entropie de la phase condensée (adsorbant + adsorbat; par unité de masse d'adsorbant) (J/kg*K)
s_g	Entropie spécifique du gaz (J/mol*K)

s_g^0	Entropie spécifique du gaz parfait à une atmosphère et à la température T (J/mol*K)
T	Température (K)
u_a	Énergie interne spécifique de l'adsorbat (J/mol)
$\Delta \bar{u}_a$	Énergie différentielle d'adsorption (J/mol)
u_g	Énergie interne spécifique du gaz (J/mol)
u_g^0	Énergie interne spécifique du gaz parfait à une atmosphère et à la température T (J/mol)
U_a	Énergie interne de l'adsorbat (par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)
ΔU_a	Énergie interne de l'adsorbat par rapport à l'énergie interne du gaz parfait à une atmosphère et à la température T (par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)
U_c	Énergie interne de la phase condensée (adsorbant + adsorbat; par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)
V_a	Volume d'adsorption (par unité de masse d'adsorbant) (m ³ /kg)
V_g	Volume de la phase gazeuse (par unité de masse d'adsorbant) (m ³ /kg)
v_g	Volume spécifique du gaz (m ³ /mol)
V_p	Volume des pores de l'adsorbant (par unité de masse d'adsorbant) (m ³ /kg)
V_v	Volume du vide dans l'adsorbant (inclut le volume des pores et de l'espace interstitiel, exprimé par unité de masse d'adsorbant) (m ³ /kg)
$V_{v,sys}$	Volume du vide du système d'adsorption (inclut le volume des pores, de l'espace interstitiel et de tout espace vide supplémentaire dans le système d'adsorption, exprimé par unité de masse d'adsorbant) (m ³ /kg)
W	Travail de compression
Z	Coefficient de compressibilité
α	Contribution enthalpique à l'énergie libre caractéristique d'adsorption ($\varepsilon=\alpha+\beta T$; paramètre du modèle D-A modifié), (J/mol)
β	Contribution entropique à l'énergie libre caractéristique d'adsorption ($\varepsilon=\alpha+\beta T$; paramètre du modèle D-A modifié), (J/mol* K)
ε	Énergie libre caractéristique d'adsorption (modèle D-A) (J/mol)
θ	Degré de remplissage des micropores (modèle D-A)
μ	Potentiel chimique du gaz (J/mol)
μ_a	Potentiel chimique de l'adsorbat (J/mol)
μ_m	Potentiel chimique de l'adsorbant (J/kg)
ρ_a	Densité moyenne de l'adsorbat (mol/m ³)
ρ_g	Densité du gaz (mol/m ³)
σ_{est}	Erreur type de l'estimation (mol/kg)
Ω_a	Grand potentiel de l'adsorbat (par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)
Ω_c	Grand potentiel de la phase condensée (adsorbant + adsorbat; par unité de masse d'adsorbant) (J/kg)

SECTION 1

Synthèse

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

L'hydrogène est une alternative au pétrole et devient un vecteur énergétique propre lorsqu'il est produit à partir d'énergie « verte ». Le principal désavantage de l'hydrogène comme carburant est sa faible densité volumétrique sous sa forme gazeuse dans les conditions normales. Une part importante de la recherche et du développement sur l'hydrogène vise à augmenter l'efficacité du stockage de l'hydrogène à bord des véhicules pour rendre la technologie des piles à combustible compétitive par rapport à celle des moteurs à combustion de pétrole. Présentement, dans les programmes de démonstration d'automobiles à piles à combustible, l'hydrogène est simplement stocké dans des réservoirs à haute pression (Ford Motor Company, 2008; General Motors Corporation, 2008; Honda Motor Corporation, 2008; Toyota Motor Corporation, 2008) et dans une moindre mesure, stocké sous forme liquide (BMW, 2008). Toutefois, même à des pressions de 70 MPa, la densité de l'hydrogène comprimé demeure sous les attentes du département de l'Énergie des États-Unis (DOE) (DOE, 2008) ainsi que des différents acteurs de l'industrie. Le stockage de l'hydrogène sous sa forme liquide, à très basse température (environ 20 K), permet d'atteindre une densité d'hydrogène deux fois plus importante qu'à 60 MPa. Cependant, la quantité d'énergie par unité de volume de l'hydrogène liquide demeure moindre que celle du pétrole (10 MJ/L par rapport à 34.8 MJ/L pour l'essence) et est en deçà des objectifs du DOE pour 2015. Ce mode de stockage présente aussi d'autres inconvénients. D'une part, une quantité d'hydrogène est continuellement évaporée en raison des fuites thermiques, de l'ordre de 0.5 % (Ahluwalia, Hua et Peng, 2007) à 2 % (Brunner, 2008) de la quantité stockée par jour. D'autre part, l'énergie requise pour liquéfier l'hydrogène avec les technologies actuelles représente 30 à 40 % de son pouvoir calorifique supérieur (Drnevich, 2003). À petite échelle, à environ une tonne/jour, les systèmes sont deux fois moins efficaces (Bossel *et al.*, 2005; Syed *et al.*, 1998).

Parmi les alternatives à ces modes de stockage, la physisorption de l'hydrogène à la surface d'un matériau microporeux¹ semble une avenue intéressante. La physisorption de l'hydrogène sur les adsorbants microporeux de carbone (charbons actifs, nanotubes de carbone) et les structures métallo-organiques (*metal-organic frameworks* ou MOF) est réversible, facilement cyclable tout

¹ On entend par microporeux un matériau dont les pores ont une dimension inférieure à 2 nm.

en ayant une cinétique favorable (Bénard *et al.*, 2007). L'hydrogène peut être stocké à une faible pression et ce, dans un matériau intrinsèquement sécuritaire. Cependant, une capacité de stockage suffisamment intéressante pour les applications automobiles n'est présentement obtenue qu'à des températures cryogéniques. Sur un registre différent, les phénomènes thermiques qui accompagnent l'adsorption pourraient permettre à cette dernière de jouer un autre rôle. En effet, étant donné que la chaleur d'adsorption de l'hydrogène sur le charbon actif (environ 4 kJ/mol) est de beaucoup supérieure à son enthalpie de vaporisation (0.9 kJ/mol), il est intéressant d'étudier la possibilité d'utiliser l'adsorption afin d'améliorer l'efficacité d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle. Les travaux décrits ici concernent l'adsorption du point de vue théorique (modélisation et thermodynamique) ainsi que ces deux applications : le stockage par adsorption et un cycle de liquéfaction basé sur l'adsorption.

1.2 Adsorption dans les matériaux microporeux

La physisorption de gaz dans des adsorbants microporeux est utilisée dans plusieurs applications telles le stockage des gaz, les pompes à chaleur, la séparation et la purification des gaz (adsorption modulée en température ou en pression; TSA et PSA). En plus du transfert de masse, le design de systèmes basés sur l'adsorption doit prendre en compte les effets thermiques associés au processus d'adsorption et de désorption. La simulation de ces effets est un outil très utile, voire nécessaire, pour analyser la performance des systèmes de stockage des gaz par adsorption (Bastos-Neto *et al.*, 2005; Cruz *et al.*, 2003; Mota *et al.*, 1997; Teng *et al.*, 1997). La représentation de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la température et de la pression est requise afin de déterminer non seulement la masse de gaz adsorbée dans le système mais aussi l'énergie interne de ce dernier et les effets thermiques liés à l'adsorption. Cette fonction est généralement un modèle d'adsorption semi-empirique dont les paramètres sont déterminés par régression à l'aide de données expérimentales. La représentativité du modèle est critique pour la simulation d'un système adsorbant/adsorbat.

Les deux applications que nous avons présentées dans le contexte du stockage de l'hydrogène (le stockage par adsorption et un cycle de liquéfaction basé sur l'adsorption) ont une particularité par rapport aux systèmes d'adsorption généralement présentés dans la littérature : la plage d'opération. La température d'un système de stockage de l'hydrogène par adsorption pourrait bien devoir être sous les 77 K pour, par la suite, passer à plus de 300 K. De plus, la pression pourrait passer de la pression atmosphérique à plusieurs mégapascals. Pour ce qui est d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption, les températures visées sont plus basses, probablement dans une plage allant de 77 K jusqu'à la température critique de l'hydrogène,

33.3 K. L'adsorption de l'hydrogène varie également de façon importante entre ces deux températures, une variation comparable à celle causée par la plage de températures de 300 K - 77 K. En somme, il s'agit de larges plages de températures et de hautes pressions dans la région supercritique du gaz.

Modélisation de l'adsorption

La modélisation de l'adsorption dans un adsorbant microporeux sous ces conditions comporte ses exigences propres. En premier lieu, la densité du gaz peut devenir suffisamment élevée pour que l'adsorption dite « en excès » diffère de l'absorption dite « absolue ».² Comme les modèles sont généralement prévus pour représenter l'absorption absolue, nous devons donc convertir les données expérimentales exprimées en adsorption en excès en déterminant le volume ou la densité de la phase adsorbée. En second lieu, comme les modèles sont souvent conçus pour les conditions sous-critiques, les paramètres du modèle choisi devront être adaptés aux conditions supercritiques. Pour servir lors des simulations, le modèle ne devait comporter qu'une seule série de paramètres de régression pour toute la plage des températures et des pressions. Il devrait répondre à ces exigences tout en étant facilement dérivable et capable de bien représenter les résultats expérimentaux. Enfin, les paramètres du modèle devraient idéalement conserver un sens physique. Nous avons testé par régression la capacité du modèle de Dubinin-Astakhov à bien représenter les données d'adsorption avec différents choix de paramètres et définitions de volume d'adsorption. Des données d'adsorption de l'hydrogène, de l'azote et du méthane sur du charbon actif couvrant de larges plages de températures et de pressions dans la région supercritique ont été utilisées dans cette procédure. Nous avons aussi testé la capacité « prédictive » des modèles en déterminant les paramètres à partir des deux isothermes d'adsorption de l'hydrogène les plus faciles à produire : 77K et 298K. Ces travaux sont la base du premier article présenté dans cette thèse. Nous y référerons comme étant « l'article 1 ». Par la suite, la même procédure a été utilisée pour l'adsorption de l'hydrogène sur les MOF.

Thermodynamique de l'adsorption

Une fois le modèle et ses paramètres choisis, il faut dériver des expressions pour les termes relatifs à la phase adsorbée dans l'équation de conservation de l'énergie du système d'adsorption. Habituellement, pour ce faire, on utilise la chaleur isostérique d'adsorption en faisant l'hypothèse que le volume de la phase adsorbée est négligeable et que le gaz se comporte comme un gaz parfait. Toutefois, pour les larges plages de températures et de pressions qui nous intéressent, ces

² L'adsorption absolue tient compte du volume de la phase adsorbée. La distinction entre l'adsorption en excès et l'adsorption absolue est décrite plus en détail au chapitre 2.

hypothèses ne sont pas nécessairement vérifiées. Ainsi, dans la deuxième partie du projet, nous avons déterminé la valeur des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée à partir du modèle d'adsorption en nous servant de la thermodynamique des solutions sans utiliser l'hypothèse d'un volume d'adsorption négligeable. Nous avons ensuite vérifié sommairement les équations de conservation de la masse et de l'énergie résultantes à l'aide de tests de désorption d'azote et d'adsorption d'hydrogène. Ces travaux sont la base du deuxième article présenté dans cette thèse et nous y référerons comme étant l'« article 2 ». L'utilisation de la thermodynamique des solutions nous a permis de mieux comprendre ce qui est communément appelé « chaleur isostérique d'adsorption ». Ces travaux nous ont incité à revoir la dérivation de cette quantité thermodynamique afin de mieux identifier les hypothèses sous-jacentes. Nous avons également re-dérivé cette expression d'une façon plus cohérente que ce qui est disponible dans la littérature.

1.3 Stockage de l'hydrogène dans les adsorbants microporeux

Le développement d'un modèle d'adsorption et des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée pour des plages étendues de températures et de pressions dans la région supercritique du gaz est particulièrement utile pour l'étude de systèmes de stockage de l'hydrogène par adsorption. L'étude que nous présentons ici est l'objet du troisième article à l'appui de cette thèse. Elle a été faite en collaboration avec le groupe de développement de systèmes à piles à combustible du Higashifuji Technical Center de la compagnie *Toyota Motor Corporation* dans le cadre de ses activités de recherche sur le développement d'un véhicule propulsé à l'hydrogène. L'objectif de cette étude est de dresser le portrait des possibilités d'un système de stockage par adsorption sans nous attarder à un design et à des conditions d'opération trop spécifiques. L'adsorbant utilisé pour cette étude est le Maxsorb MSC-30TM, un charbon actif ayant une grande surface spécifique (3000 m²/g). Nous avons d'abord calculé et illustré la pression nécessaire afin de stocker 5 kg d'hydrogène dans un contenant de 150L de charbon pour une plage de températures allant de 77 K à 298 K. À l'aide de simulations, nous avons étudié différents scénarios de remplissage, de décharge ainsi que le temps de dormance du réservoir. Nous référerons à l'article accepté pour publication où figurent ces résultats comme étant l'« article 3 ».

1.4 Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption

Pour être efficaces et rentables avec la technologie actuelle, les usines de liquéfaction de l'hydrogène doivent d'être de grande taille. Un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle plus efficace et nécessitant peu d'investissement (coût en capital) pourrait faciliter la distribution ou le transport d'hydrogène à partir du lieu de production. Le potentiel d'amélioration des technologies actuelles étant limité, il est intéressant d'évaluer de nouvelles avenues.

L'adsorption étant exothermique, une quantité importante d'énergie additionnelle pourrait être évacuée du gaz s'il est adsorbé de façon isotherme sur du charbon actif après avoir été comprimé. Une partie du « froid » pourrait alors être produite lors de la désorption. Ce phénomène apparaît d'autant plus intéressant lorsqu'on compare la chaleur d'adsorption de l'hydrogène dans du charbon actif, de l'ordre de 3 à 6 kJ/mol, à la chaleur latente d'évaporation de l'hydrogène, environ 0.9 kJ/mol. L'intégration de l'adsorption à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène pourrait possiblement permettre l'utilisation de plus basses pressions et augmenter l'efficacité des systèmes à petite échelle. Le charbon actif n'étant pas très dispendieux, le coût en capital ne serait peut-être pas significativement affecté. Toutefois, cet ajout apportera fort probablement de nouvelles contraintes. L'objectif de ce projet est de développer un procédé de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption avec compression mécanique et d'en déterminer la pertinence. Nous visons d'abord la petite échelle, où les systèmes conventionnels sont les moins efficaces. À notre connaissance, un tel procédé n'a jamais été envisagé. Nous avons donc étudié les cycles de liquéfaction afin de déterminer comment y ajouter l'adsorption. Par la suite, nous avons déterminé le potentiel de réfrigération de réservoirs de charbon actif par des simulations numériques. Nous avons conçu un appareil d'essai du cycle de réfrigération par adsorption.³ Enfin, nous avons intégré ces réservoirs de charbon à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène et analysé les performances potentielles théoriques maximales de cycles de liquéfaction de l'hydrogène basés sur l'adsorption. Ces travaux ont été décrits dans des rapports à nos organismes subventionnaires mais n'ont pas fait l'objet d'article pour le moment. Nous présenterons donc en détail ces travaux et les résultats obtenus dans la première partie de la thèse.

1.5 Structure de la thèse

La première section de cette dissertation présente la synthèse de nos réalisations et comment elles s'inscrivent par rapport aux travaux déjà réalisés dans ce domaine. Les deux chapitres qui suivent traitent de l'adsorption de gaz sur les matériaux microporeux pour des plages étendues de températures et de pressions dans la région supercritique. Le premier présente nos travaux sur la modélisation et le second sur la thermodynamique de l'adsorption. Les deux autres chapitres portent sur les deux applications décrites plus haut : le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif et le développement d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption. La seconde partie contient les trois articles appuyant la thèse. Chaque article est accompagné d'un résumé en français. Plusieurs appendices complètent cette dissertation et fournissent plus de détails sur des éléments importants mais non essentiels au corps de la thèse.

³ Quoique j'aie participé à la conception et au montage de l'appareil, cette partie du travail a principalement été assumée par Indranil Gosh, post-doctorant à l'UQTR.

Chapitre 2

Modélisation de l'adsorption de gaz dans des matériaux microporeux sur une plage étendue de températures et de pressions dans la région supercritique

Il a été présenté que la modélisation de l'adsorption de gaz sur une grande plage de températures et de pressions dans la région supercritique et dans les matériaux microporeux comporte des caractéristiques propres dont il faut tenir compte. Nous présentons d'abord la théorie et les méthodes existantes pour convertir l'adsorption en excès en adsorption absolue ainsi que quelques modèles d'adsorption. Par la suite, nous présentons et situons notre approche de modélisation. Enfin, nous faisons la synthèse de nos résultats et discutons de leur intérêt.

2.1 Bases théoriques et revue de la littérature

Adsorption et volume de la phase adsorbée

La quantité adsorbée de façon absolue (n_a) peut être définie comme la quantité de gaz contenue dans le volume d'adsorption V_a , l'espace où la densité de l'adsorbat⁴ est supérieure à celle du gaz (Sircar, 1999). Pour trouver n_a , on soustrait le gaz non adsorbé de la quantité totale d'adsorbable (n_{tot}) introduit dans le système de mesure contenant l'adsorbant :

$$n_a = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{g,sys} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g (V_{v,sys} - V_a), \quad (2.1)$$

Par commodité et pour être cohérent avec la littérature, la quantité de gaz adsorbée, n_a , ainsi que les volumes (V_a , $V_{v,sys}$ et V_g) sont exprimés par unité de masse d'adsorbant. m_s est la masse de l'adsorbant et ρ_g est la densité de la substance à l'état gazeux. $V_{g,sys}$ est le volume dans lequel l'adsorbable est sous forme gazeuse et $V_{v,sys}$ est le volume de vide total du système d'adsorption (le volume « non solide », incluant le volume des pores de l'adsorbant, l'espace interstitiel ainsi que tout volume vide additionnel). Le volume vide, $V_{v,sys}$, peut être mesuré par la détente d'hélium.⁵ Toutefois, le volume V_a ne peut être mesuré séparément. En conséquence, n_a ne peut

⁴ L'adsorbat est défini comme la substance fixée sur la surface d'un adsorbant.

⁵ On fait l'hypothèse que l'hélium n'est pas adsorbé à de faibles pressions et à température ambiante (méthode standard).

être mesuré et reste sujet à interprétation. On déduit, à la place, l'adsorption en excès (n_{ex}) en mesurant la quantité additionnelle de gaz présente dans $V_{v,sys}$ en raison de l'adsorption. Ainsi,

$$n_{ex} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{v,sys}. \quad (2.2)$$

La Figure 2.1 illustre bien la différence entre n_a et n_{ex} . En terme d'absorption absolue, n_{ex} est donnée par :

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left[1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right]. \quad (2.3)$$

Lorsque la densité de la substance en phase gazeuse est négligeable par rapport à la densité de l'adsorbat (ρ_a), n_{ex} est une bonne approximation de la quantité de gaz adsorbée. Cette approximation revient également à négliger le volume de la phase adsorbée.

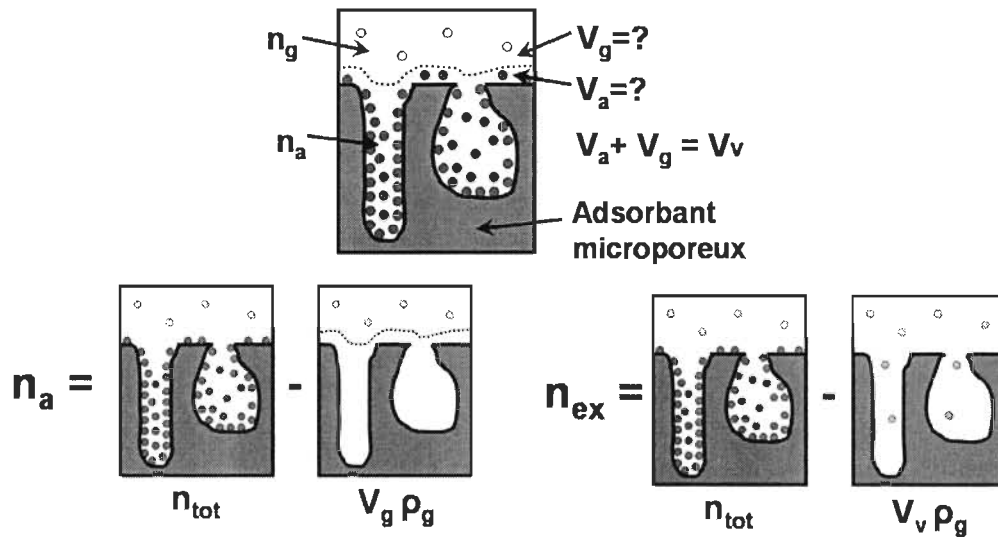


Figure 2.1 : Différence entre l'adsorption absolue (n_a) et l'adsorption en excès (n_{ex})

À haute pression et à basse température, n_{ex} diffère significativement de n_a en raison de la différence de dépendance en pression respective de n_a et de ρ_g (Myers et Monson, 2002; Salem *et al.*, 1998; Sircar, 1999). La quantité de gaz adsorbée augmente avec la pression jusqu'à approcher la saturation asymptotiquement, tandis que la densité de la substance à l'état gazeux augmente de façon monotone avec la pression. Comme l'adsorption en excès est la différence entre ces deux éléments, il en résulte un maximum dans les isothermes⁶ d'adsorption en excès. Par exemple, pour

⁶ L'isotherme illustre l'adsorption en fonction de la pression pour une température donnée.

le couple hydrogène / charbon actif AX-21™, ce maximum est observable dans la Figure 2.2 tirée de l'article 1 lorsque la température est sous 77 K.

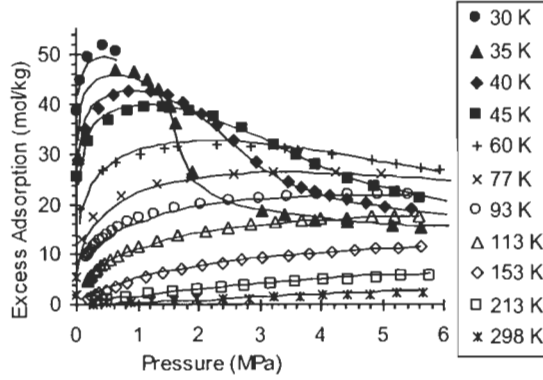


Figure 2.2 : Isothermes d'adsorption H₂ / charbon actif AX-21™

Près de ce maximum, la pression ne peut plus être exprimée comme une fonction de l'adsorption en excès. Si on assimile n_{ex} à n_a , il y a une singularité dans le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption⁷ ($-\Delta\bar{h}_a$) au maximum de l'isotherme (Myers et Monson, 2002; Sircar, 1999):

$$\Delta\bar{h}_a = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{dT} \right]_{n_a} \quad (2.4)$$

De plus, les modèles d'adsorption sont généralement développés pour l'adsorption absolue et ne peuvent représenter adéquatement ce maximum et les données d'adsorption en excès à haute pression. Ainsi, nous devons convertir les données d'adsorption en adsorption absolue en estimant V_a ou ρ_a .

La première approche est d'estimer le volume de la phase adsorbée V_a . On considère qu'il correspond à la partie du volume vide⁸ de l'adsorbant (V_v) soumis au champ de potentiel du solide (Myers et Monson, 2002; Talu et Myers, 2001). Il est généralement considéré comme constant pour toutes les données d'adsorption (Czerny, Bénard et Chahine, 2005; Myers et Monson, 2002; Salem *et al.*, 1998; Talu et Myers, 2001; Do et Do, 2003) ou varie d'une isotherme à l'autre (Bae et Bhatia, 2006; Murata, Miyawaki et Kaneko, 2002; Murata, El-Merraoui et Kaneko, 2001). Le volume poreux de l'adsorbant (micropores et mésopores) est considéré comme une approximation

⁷ Nous traiterons plus en détail, dans le chapitre 3, de la signification et l'utilisation de la chaleur isostérique d'adsorption.

⁸ Souvent aussi appelé volume mort ou *dead volume* de l'adsorbant.

raisonnable de l'espace dans lequel agit le champ de potentiel du solide et est utilisé pour convertir les variables absolues en variable en excès (Myers et Monson, 2002; Salem *et al.*, 1998; Talu et Myers, 2001). Afin de classifier les adsorbants, les volumes microporeux et mésoporeux sont généralement estimés à partir de mesures d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ainsi que des modèles d'adsorption.⁹ Ces valeurs dépendent de l'adsorbat et du modèle choisi et ne constituent pas une mesure directe du volume d'adsorption. Talu *et al.* ont déterminé le volume des pores de silicate par des simulations moléculaires d'adsorption d'hélium (Talu et Myers, 2001). N'ayant pas de structure poreuse régulière, ceci est, bien entendu, impossible dans le cas des charbons actifs. Czerny *et al.* ont obtenu le volume des pores du charbon actif en moyennant la valeur obtenue à chacune des isothermes par régression lors de la détermination des paramètres du modèle. Toutefois, ce volume a été attribué au volume de vide total de l'adsorbant (micro, méso et macropores ainsi que l'espace interstitiel). La valeur calculée par cette méthode était pourtant plus faible que le volume de vide mesuré à l'aide d'hélium (Czerny, Bénard et Chahine, 2005).

Dans une seconde approche, plutôt que de définir V_a , on définit une densité de la phase adsorbée ρ_a . (Agarwal et Schwarz, 1988; Ozawa, Kusumi et Ogino, 1976; Zhang, Talu et Hayhurst, 1991). En quelque sorte, on considère que les pores de l'adsorbant sont graduellement remplis par la phase adsorbée tel que l'aurait fait un liquide. La densité est souvent considérée comme étant celle du liquide au point d'ébullition normal avec, parfois, un coefficient de dilatation thermique. Une densité variant avec la pression a aussi été utilisée (Dreisbach, Lösch et Harting, 2002). Dans l'approche où l'on fixe la densité, les volumes V_a et V_g varieront avec la quantité de gaz adsorbée et avec la température.

Modèles d'adsorption

Plusieurs modèles permettent de représenter l'adsorption. Nous exposons ici certains des plus importants.

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un des premiers modèles d'adsorption développés et un des plus connus. Pour y arriver, on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, mais seulement entre l'adsorbat et l'adsorbant. Une seule couche (monocouche) peut être

⁹ Les pores ayant une dimension inférieure à 2 nm sont considérés comme des micropores tandis que les pores entre 2 nm et 50 nm sont considérés comme des mésopores. Au-dessus de 50 nm, on parle de macropores. Ces dimensions réfèrent à la largeur ou au diamètre du pore et ne doivent pas être confondues avec sa profondeur. (Rouquerol, Rouquerol et Sing, 1998 : 8; Gregg et Sing, 1982 : 25-26)

adsorbée. L'isotherme d'adsorption absolue décrite par le modèle de Langmuir comporte une montée suivie par un plateau lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés, on parle d'une isotherme de type I.¹⁰ Le ratio du nombre de sites contenant une molécule adsorbée sur le nombre de sites libres constitue le recouvrement (θ) de la surface de l'adsorbant.

La théorie du modèle se base sur la cinétique des gaz. Le taux d'adsorption des molécules dépendrait de la pression et de la fraction des sites non occupés ($1-\theta$). D'autre part, le taux de désorption dépend de la fraction des sites occupés (θ) et de l'énergie d'activation (E). En considérant qu'à l'équilibre il y a égalité entre le taux d'adsorption et de désorption et en faisant quelques simplifications, on en arrive à l'expression suivante pour le taux de recouvrement θ de la surface (Rouquerol, Rouquerol et Sing, 1998 : 97-98) :

$$\theta = \frac{n_a}{n_m} = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (2.5)$$

où P est la pression d'équilibre et n_m est un paramètre correspondant à la quantité de gaz adsorbée lorsque tous les sites sont occupés. Le coefficient d'adsorption b est donné par :

$$b = K \exp \left[\frac{E}{RT} \right], \quad (2.6)$$

où le paramètre E est l'énergie d'adsorption et K constitue un paramètre constant. En réarrangeant les constantes, b peut aussi être donné par (Myers et Monson, 2002) :

$$b = \frac{1}{P_0} \exp \left[\frac{AT - B}{RT} \right], \quad (2.7)$$

où B représente l'enthalpie d'adsorption, A est un paramètre constant relié à l'entropie et $P_0 = 1$ bar. Les constantes A , B et n_m seront déterminées à partir des isothermes expérimentales.

Modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Emmett et Brunauer ont remarqué que, pour plusieurs gaz près de leur point d'ébullition, l'adsorption n'adoptait pas la saturation typique du remplissage d'une monocouche mais plutôt une isotherme en « S » (Type II). On en a conclu que les molécules adsorbées d'une couche peuvent devenir à leur tour des sites d'adsorption pour la formation d'une autre couche et ainsi de

¹⁰ Selon la classification de l'« *International Union of Pure and Applied Chemistry* » (Rouquerol, Rouquerol et Sing, 1998)

suite jusqu'à la pression de saturation P_0 . Le Modèle BET étend donc le modèle de Langmuir à la formation de plusieurs couches en considérant que l'énergie d'activation des couches supérieures correspond à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. L'isotherme d'adsorption obtenue est la suivante (Rouquerol, Rouquerol et Sing, 1998 : 98-102) :

$$\frac{n_a}{n_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)}, \quad (2.8)$$

où P est la pression d'équilibre et P_0 est la pression de saturation du gaz. Le paramètre n_m correspond au nombre de molécules adsorbées sur la monocouche lorsque tous les sites sont occupés. Le coefficient C est donné par :

$$C = \frac{a_1}{b_1} g \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right], \quad (2.9)$$

où les paramètres a_1 et b_1 représentent les constantes d'adsorption et de désorption de la première couche, tandis que g représente le rapport de ces deux constantes pour les couches suivantes. Le paramètre E_1 correspond à l'énergie d'adsorption de la première couche d'adsorbat, tandis que le paramètre E_L est l'énergie de liquéfaction du gaz. Les constantes $a_1/b_1 * g$ et E_1 de même que n_m , seront déterminées à partir des isothermes expérimentales.

On se sert principalement de la théorie de BET comme standard afin de déterminer la surface spécifique des matériaux poreux. Pour ce faire, il faut multiplier le nombre de molécules n_m (monocouche remplie) par la surface que chacune occuperait. La surface occupée par une molécule est estimée en considérant que le gaz adsorbé a une densité proche de celle du liquide.

Modèle Dubinin-Astakhov

L'adsorption dans les adsorbants microporeux se produit principalement dans des pores ayant une dimension comparable à celle des molécules. Les deux modèles présentés plus haut décrivent l'adsorption sur des surfaces planes (sans interactions latérales); ils ne conviennent pas à l'adsorption dans les pores étroits. Le modèle Dubinin-Astakhov (D-A) a été spécialement conçu pour décrire le remplissage des pores par un gaz sous-critique dans un adsorbant microporeux. L'adsorption est donnée par l'expression suivante qui se base sur une distribution de Weibull pour le remplissage des micropores (Dubinin, 1975):

$$\theta = \frac{n_a}{n_{\max}} = \exp \left[- \left[\frac{A}{\varepsilon} \right]^m \right], \quad (2.10)$$

où :

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right). \quad (2.11)$$

La variable θ représente le degré de remplissage des micropores et est donnée par une fonction de A , le travail molaire différentiel maximal. Ce dernier est, à un signe près, la variation de l'énergie libre de Gibbs entre la substance à la phase gazeuse à la pression d'équilibre P et un point de référence à la pression de saturation P_0 . Cela correspond au travail nécessaire à la compression isotherme de P à P_0 à la température d'équilibre T . Le paramètre ε , le paramètre d'échelle de la distribution, est l'énergie libre caractéristique exprimée en J/mol. On le considère indépendant de la température. Le paramètre de forme de la distribution, m , dont la valeur est généralement proche d'un petit entier et est égale à 2 pour la plupart des charbons actifs.¹¹ La variable n_a est la quantité de gaz adsorbée en mol/kg et le paramètre n_{max} représente l'adsorption limite, le point où les micropores se remplissent à pleine capacité (atteint à $P=P_0$). Dans l'approche de Dubinin, n_{max} peut dépendre de la température si on utilise un coefficient d'expansion thermique de la phase adsorbée. La densité au point d'adsorption limite est souvent estimée par celle du liquide au point d'ébullition normal, mais cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée (Dubinin, 1975). Lorsqu'on traite de hautes pressions, il est recommandé de remplacer la pression par la fugacité. En somme, à des pressions sous-critiques, le modèle D-A comporte trois paramètres qui doivent être déterminés à partir des isothermes expérimentales : ε , n_{max} et m .

Le modèle D-A, quoique conçu pour la région sous-critique, peut être étendu à la région supercritique (Dubinin, 1975). Au-dessus de la température critique, la pression de saturation n'est plus définie, nous devons donc trouver un autre point de référence. La façon de faire la plus courante est de définir une pseudopression de saturation (ou pseudofugacité de saturation) par une relation empirique faisant appel à la pression et à la température critique (P_c et T_c) (Amankwah et Schwarz, 1995) :

$$P_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \text{ ou } f_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k, \quad (2.12)$$

L'exposant k est un paramètre de régression. Dans une version précédente de cette expression, l'exposant k avait été fixé à 2 (Dubinin, 1960). Il est à noter que le modèle D-A, étant basé sur une fonction de distribution, n'est plus théoriquement défini ou applicable lorsque la pression aura dépassé P_0 . Les paramètres n_{max} , P_0 et ε ont aussi été déterminés par régression avec chacune des

¹¹ Une distribution de Weibull avec un paramètre de forme équivalent à 2 correspond à la loi Raleigh. Cette loi décrit généralement un vecteur à deux dimensions dont les éléments sont distribués selon la loi normale.

isothermes, parfois en considérant n_{max} comme une constante commune à toutes les isothermes (Czerny, Bénard et Chahine, 2005).

2.2 Approche de modélisation

Volume de la phase adsorbée

Nous préférons considérer le volume d'adsorption constant pour la modélisation de l'adsorption. Définir une densité aurait impliqué que V_a varie avec la pression et la température. Cela nous aurait conduit à des équations de conservation de la masse et de l'énergie plus complexes et, ce qui est plus important, aurait dû être pris en compte lors de la dérivation des termes reliés à l'énergie de la phase adsorbée (ce qui est démontré plus en profondeur dans le Chapitre 3 et l'article 2). En choisissant de définir V_a comme étant invariant, nous considérons que l'adsorbat occupe entièrement l'espace occupé par le champ de potentiel du solide, ce qui n'exclut pas la présence d'un gradient de densité. La densité moyenne de l'adsorbat aurait donc tendance à augmenter graduellement jusqu'à une valeur asymptotique à mesure que la pression augmente.

Comme la représentation fidèle des données expérimentales avec le modèle est un de nos principaux objectifs et que V_a ne peut pas être mesuré directement, nous avons choisi de déterminer V_a comme un paramètre du modèle, par régression avec les isothermes expérimentales d'adsorption en excès en utilisant :

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a, \quad (2.13)$$

On remplace n_a par le modèle d'adsorption choisi. Contrairement à Czerny *et al.*, au lieu d'être une moyenne des résultats de la régression de chaque isotherme prise séparément, le paramètre V_a est déterminé en ajustant toutes les isothermes expérimentales à la fois dans la même régression (Czerny, Bénard et Chahine, 2005). Aussi, V_a est interprété comme étant principalement le volume microporeux de l'adsorbant et non comme le volume vide total (V_v) de l'adsorbant. Notons que même si on peut attribuer un sens physique à V_a , il s'agit néanmoins d'un volume de contrôle défini par une surface de Gibbs déterminée de façon à faciliter la modélisation de l'adsorption et les manipulations thermodynamiques du modèle. Le reste de l'espace, où l'adsorption est négligeable et où la densité de l'absorbable est celle de l'état gazeux, est défini comme étant :

$$V_g = V_v - V_a, \quad (2.14)$$

où V_v est mesuré expérimentalement par détente d'hélium ou est calculé à partir de la densité squelettique de l'adsorbant. On utilise V_g pour calculer la contribution de la phase gazeuse dans les équations de conservation de la masse et de l'énergie décrivant le système d'adsorption.

Paramétrage d'un modèle de type Dubinin-Astakhov (D-A)

Le modèle de D-A est particulièrement adapté pour décrire l'adsorption dans les charbons actifs. Tel que définie par ce modèle, la quantité de gaz adsorbée en absolu suit la relation :

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^m \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right], \quad (2.15)$$

où n_{\max} , ε , et P_0 devront être déterminés dans la région supercritique. Les relations empiriques utilisées pour déterminer l'adsorption limite, n_{\max} et la pseudopression de saturation, P_0 , perdent toute justification physique lorsqu'on s'éloigne du point critique. Il ne faut pas oublier que ces deux paramètres ne réfèrent qu'à une pression et une densité de référence où l'adsorbat devient incompressible et l'adsorption atteint un maximum. Aussi, pour faciliter la dérivation des propriétés thermodynamiques de l'adsorbat, le modèle devrait rester le plus simple possible. Nous avons donc décidé de vérifier le cas où P_0 et n_{\max} sont traités comme des paramètres de régression constants d'une isotherme à l'autre. Ainsi, l'expression résultante pourrait être plus facilement dérivée par la température. Quoique nous ayons testé l'impact de traiter le paramètre de distribution m comme un paramètre de régression, nous lui avons préférentiellement attribué la valeur 2, celle suggérée par Dubinin pour les charbons actifs.

L'hypothèse d'invariance en température de la fonction de distribution pour le remplissage des micropores dans le modèle D-A a conduit à considérer que le paramètre d'échelle ε , l'énergie libre d'adsorption caractéristique, est indépendant de la température. Cela permet de déterminer les paramètres du modèle à partir d'une seule isotherme. Toutefois, cette hypothèse est une approximation rationnelle et n'est pas obligatoire dans la théorie d'adsorption dans les micropores (Dubinin, 1975). Lorsqu'on traite des plages très étendues de températures, il est possible que cette hypothèse ne soit pas vérifiée. Effectivement, Czerny *et al.* ont observé que ε , dont la valeur avait été attribuée indépendamment d'une isotherme à l'autre, avait tendance à varier à peu près linéairement avec la température (Czerny, Bénard et Chahine, 2005). Comme cette variation est importante, nous avons donc décidé de vérifier le paramétrage du modèle en utilisant le paramètre ε sous la forme suivante :

$$\varepsilon = \alpha + \beta T. \quad (2.16)$$

L'énergie libre caractéristique d'adsorption telle que présentée par l'équation 2.16 peut être comprise comme étant la somme de deux contributions : un facteur enthalpique (α) et un facteur entropique ($-\beta$). Cette interprétation est confirmée dans le deuxième article par la dérivation de l'énergie interne et de l'entropie de la phase adsorbée. La contribution des facteurs entropique et enthalpique a aussi été observée pour le modèle Langmuir dans l'expression du paramètre b présentée dans l'équation 2.7 (Myers et Monson, 2002).

Méthode de paramétrage

Le modèle est paramétré en l'ajustant aux isothermes expérimentales d'adsorption en excès selon l'équation suivante :

$$n_{ex} = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^m \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g V_a. \quad (2.17)$$

La densité réelle du gaz ρ_g est déterminée en utilisant le logiciel NIST12 (Lemmon *et al.*, 2000). Le volume de la phase adsorbée et les paramètres du modèle sont déterminés en ajustant l'équation 2.17 simultanément à toutes les isothermes d'adsorption d'une couple adsorbat/adsorbant. Nous avons utilisé l'outil de régression de sigma plot® et fixé les paramètres en minimisant le carré de l'erreur.

$$d = \sum \left[(n_{ex})_{\text{expérimental}} - (n_{ex})_{\text{eq. 2.17}} \right]^2. \quad (2.18)$$

Nous avons utilisé l'erreur type de l'estimation pour comparer les résultats et déterminer la qualité de l'ajustement et le choix des paramètres. Les données expérimentales des couples d'adsorption suivants ont été utilisées afin de déterminer la meilleure façon de traiter les paramètres :

- hydrogène sur le charbon actif AX-21™ (30 à 293 K, jusqu'à 6 MPa) (Michelsen et Chahine, 2005;¹² Bénard et Chahine, 2001).¹³
- azote sur le charbon actif C034 (93 à 298 K, jusqu'à 6 MPa) (Czerny, Bénard et Chahine, 2005).
- méthanes sur le charbon actif CNS-201™ (243 K à 333 K jusqu'à 10 MPa) (Bénard et Chahine, 1997).

¹² Ces tests d'adsorption ont été menés avec le même échantillon de charbon que Bénard et Chahine en 2001.

¹³ Dans l'article de Bénard et Chahine, les isothermes d'adsorption d'hydrogène sur le charbon actif AX-21™ avaient été modélisés avec un modèle de type Ono-Kondo dont l'application avait été étendue aux gaz supercritiques par Aranovith *et al.* (Aranovith et Donohue, 1996).

Nous avons testé la capacité « prédictive » des modèles en déterminant les paramètres du modèle par régression avec deux isothermes d'adsorption de l'hydrogène éloignées et faciles à produire (77K et 298K), mais en calculant et en comparant l'erreur sur l'ensemble des données. Enfin, nous avons aussi exprimé toutes ces mêmes données d'adsorption en utilisant la fugacité au lieu de la pression comme variable indépendante afin de vérifier si cette démarche est nécessaire dans notre plage d'opération.

2.3 Résultats et discussion

Les différents modèles et configurations de paramètres discutés plus haut ont été vérifiés avec les différents couples d'adsorption. Les résultats sont présentés dans la section 3 de l'article 1. Notez que, dans cette dissertation et les articles qui la soutiennent, par souci de simplicité et de concision, nous exprimons les densités, les quantités de gaz et les paramètres en moles. Les meilleures régressions ont été obtenues en utilisant l'équation suivante :

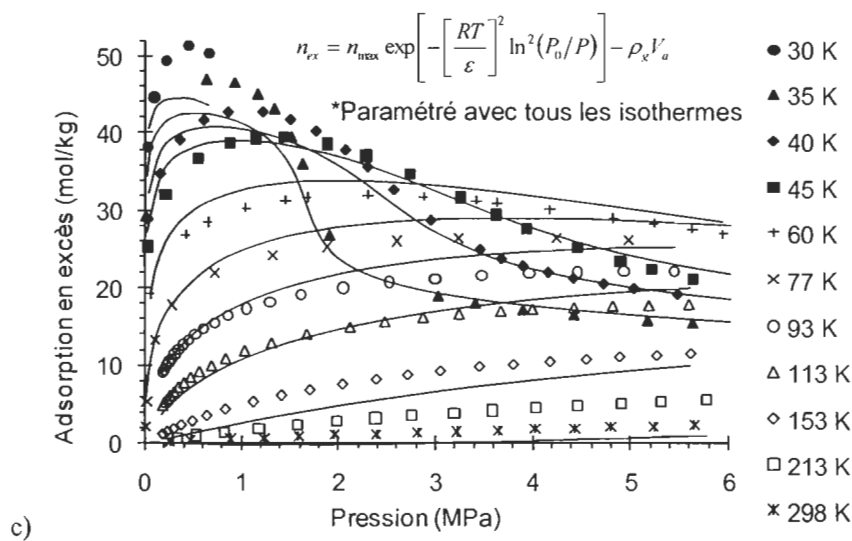
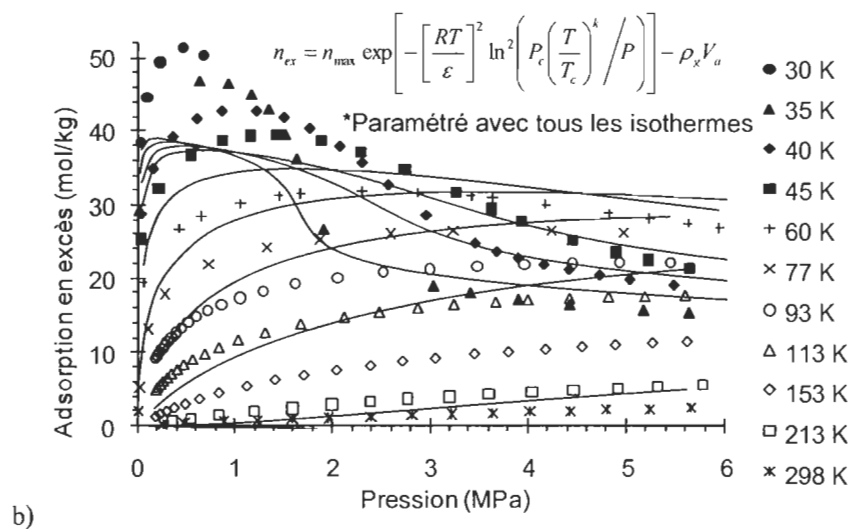
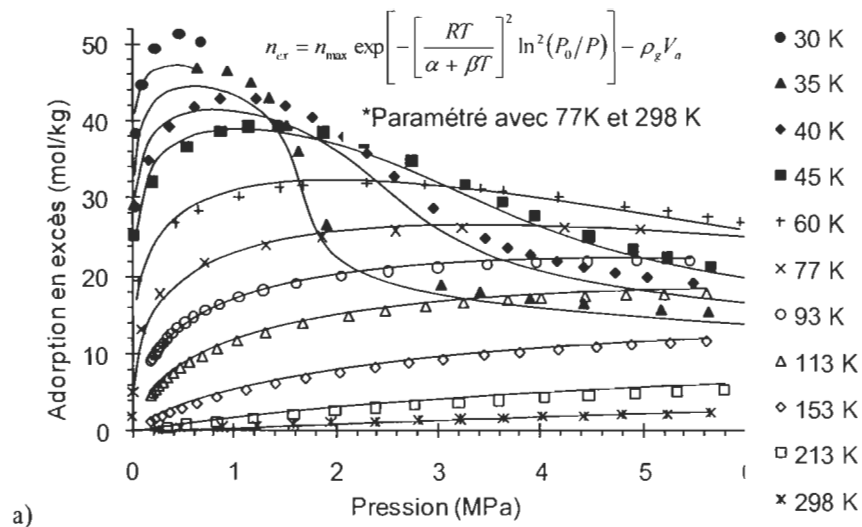
$$n_{ex} = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g V_a. \quad (2.19)$$

Parmi les configurations testées, c'est la seule qui est arrivée à bien modéliser l'adsorption en ne nous servant que de deux isothermes. La Figure 2.3, qui présente les isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur l'AX-21™, illustre bien la supériorité de notre modèle par rapport à l'utilisation d'une relation empirique pour le calcul de P_0 , soit:

$$n_{ex} = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^2 \ln^2 \left(P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k / P \right) \right] - \rho_g V_a; \quad (2.20)$$

ou encore, par rapport à l'utilisant un paramètre constant pour l'énergie caractéristique d'adsorption et pour P_0 , soit :

$$n_{ex} = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^2 \ln^2 (P_0/P) \right] - \rho_g V_a. \quad (2.21)$$



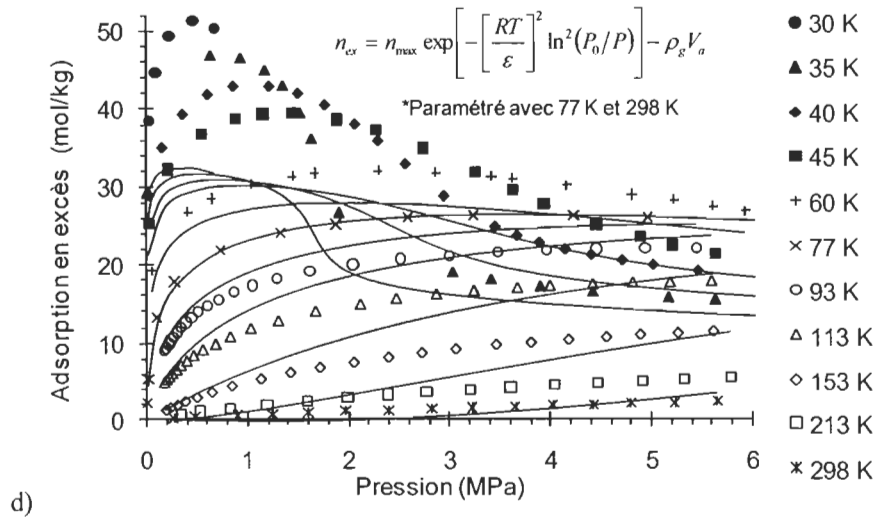


Figure 2.3 : Modélisation des isothermes d'adsorption de l'hydrogène sur l'AX-21TM en utilisant : l'équation 2.19 et les mesures d'adsorption à 77 et 298 K (a); l'équation 2.20 et tous les isothermes (b); l'équation 2.21 et tous les isothermes (c) et l'équation 2.21 et les mesures d'adsorption à 77 et 298 K (d)

Le modèle D-A modifié, l'équation 2.19, est une configuration facile à dériver car chaque paramètre est constant. Étant donné la plage étendue de températures des données d'adsorption d'hydrogène et d'azote, la prise en compte d'un facteur entropique ($-\beta$) dans l'énergie libre caractéristique d'adsorption est nécessaire. Il s'agit d'un élément novateur qui diffère légèrement du modèle D-A conventionnel et de l'hypothèse d'invariance en température. Quoique la méthode qui nous a amené à inclure le facteur entropique soit empirique, ce paramètre peut être interprété physiquement. Il apparaît dans le calcul de l'entropie de la phase adsorbée (équation 3.17 du chapitre 3 ou équation 30 de l'article 2). Nous avons également observé qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser la fugacité comme variable indépendante pour bien représenter les isothermes d'adsorption, même dans des plages de températures où la fugacité s'éloigne significativement de la pression. Nous l'expliquons par le fait que l'essentiel de l'adsorption se produit à de relativement basses pressions.

L'erreur type de l'estimation de l'équation 2.19 par rapport aux données expérimentales est de 0.8 mol/kg, 0.6 mol/kg et 0.1 mol/kg pour, respectivement, l'adsorption d'hydrogène, d'azote et de méthane. Cette incertitude est de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Lorsqu'on n'utilise que deux isothermes d'hydrogène (77 K et 298K) pour faire la régression, l'erreur type de l'estimation obtenue est de 1.2 mol/kg. Ce résultat rend le modèle particulièrement intéressant pour ceux qui font la caractérisation de l'adsorption de l'hydrogène. Il permet non seulement de réduire le

nombre de points expérimentaux nécessaires, mais aussi de prendre la mesure à deux températures facilement accessibles : l'azote liquide et la température ambiante. Les courbes sont présentées dans la Figure 1 de l'article 1.

Le modèle est plus intéressant si les paramètres conservent un sens physique. La valeur des paramètres de l'équation 2.19 pour les différents couples d'adsorption est présentée dans le Tableau 3 de l'article 1 que nous reprenons ici dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Paramètres du modèle Dubinin-Astakhov modifié et volume d'adsorption

Paramètres	H ₂	H ₂ (modélisé avec 77 K et 298 K)	N ₂	CH ₄
n_{max} (mol/kg)	71.6	65.4	63.7	25.4
P_0 (MPa)	1470	1090	11320	1850
α (J/mol)	3080	3310	6160	11850
β (J/mol*K)	18.9	16.8	24.9	7.05
V_a (m ³ /kg)	0.00143	0.00138	0.00183	0.00085

La valeur de V_a est de l'ordre de grandeur de celle du volume microporeux calculée à partir d'isothermes d'adsorption d'azote sous-critique et du modèle Dubinin-Radushkevich (sommaire dans le Tableau 2-3 à la fin de la présente section). Dans tous les cas, la valeur de V_a est inférieure à celle de V_v , ce qui est tout à fait logique. L'énergie libre caractéristique de la phase adsorbée reste de l'ordre de ce qui est généralement publié. La densité limite de la phase adsorbée (densité lorsque $n_a = n_{max}$), où l'adsorbat devient incompressible, est proche de celle du solide. Enfin, la pression de référence P_0 , liée à l'adsorption limite, est de l'ordre de milliers de MPa. C'est une valeur cohérente avec la densité limite obtenue. En effet, nous pouvons faire un parallèle avec la pression de plusieurs centaines de MPa que devrait atteindre un gaz supercritique pour avoir une densité proche du liquide ou du solide. Même si nous attribuons à cette pression limite et cette densité limite un certain sens physique, elles ne sont qu'une référence qui nous permet de bien représenter l'adsorption.

Lors de travaux qui ont suivi la rédaction de l'Article 1, nous avons appliqué le modèle D-A modifié à d'autres cas. Les données d'adsorption d'hydrogène sur le charbon Maxsorb MSC-30TM (auparavant AX-21TM) ont été mesurées jusqu'à une pression de 23 MPa.¹⁴ Illustrées dans la

¹⁴ L'AX-21TM est maintenant vendu sous le nom de MSC-30TM depuis que le brevet a été acheté par la compagnie Kansai Coal and Chemical Co. Ltd. La densité apparente du MSC-30TM est légèrement inférieure à celle de l'AX-21TM mais sa capacité d'adsorption gravimétrique est pratiquement identique.

Figure 2 de l'article 3, ces nouvelles isothermes ont été comparées avec des isothermes calculées à partir des paramètres déterminés pour des pressions allant jusqu'à 6 MPa lors des travaux menant à l'article 1. L'incertitude que nous avons obtenue est proche de l'incertitude expérimentale. Nous en concluons que le modèle peut donc être extrapolé en pression. Il a aussi très bien pu représenter l'adsorption de l'hydrogène sur le charbon actif CNS-201TM ainsi que sur le MOF Cu₃(BTC)₂, que l'on ait utilisé dans les régressions plusieurs isothermes ou seulement celles de 296 et 77 K. Ces résultats complémentaires sont publiés dans l'article 3. La valeur du V_a obtenue est légèrement inférieure au volume théorique des cages du MOF (voir Tableau 2-2). La différence entre les deux peut en partie être expliquée par les imperfections du réseau de l'échantillon réel. Quoi qu'il en soit, l'entière du volume des pores n'est pas nécessairement sujette au champ de potentiel du solide. De très bons résultats ont aussi été obtenus avec les MOF IRMOF-8 et MOF-5.¹⁵ Comme les résultats avec ces deux derniers matériaux n'ont pas été publiés, nous les présentons dans les figures 2-3 et 2-4. La valeur des paramètres de régression et de leur écart type est donnée dans le Tableau 2-2. Ces données additionnelles nous confirment que le modèle que nous avons développé n'est pas seulement descriptif mais a une certaine valeur prédictive. L'écart type des paramètres de régression des autres couples d'adsorption n'a pas été donnée dans les articles. Il est toutefois semblable à celui des paramètres du Tableau 2-2 et atteste de la précision des paramètres.

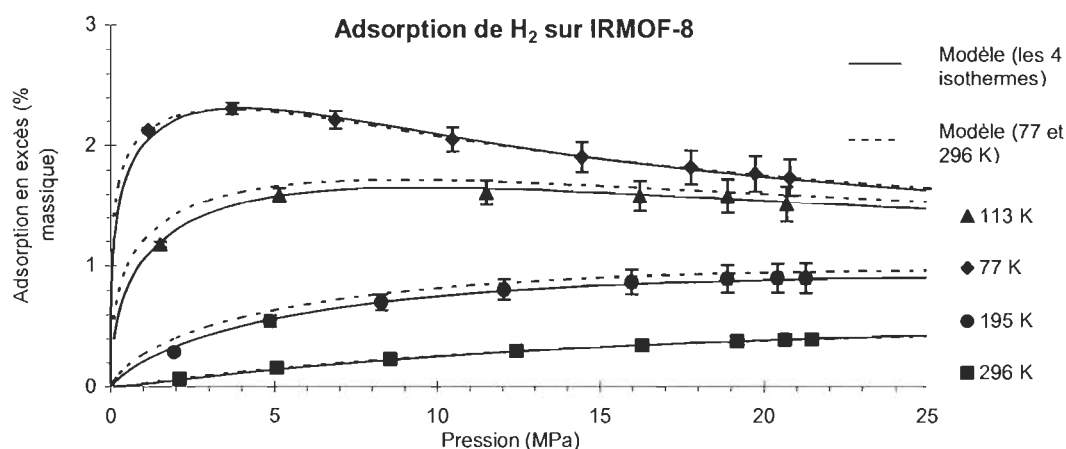


Figure 2.4 : Isothermes d'adsorption H₂ / IRMOF-8.

¹⁵ Isothermes expérimentales mesurées par Patrick Chandonia dans le cadre d'un projet en collaboration avec Toyota Motor Corporation.

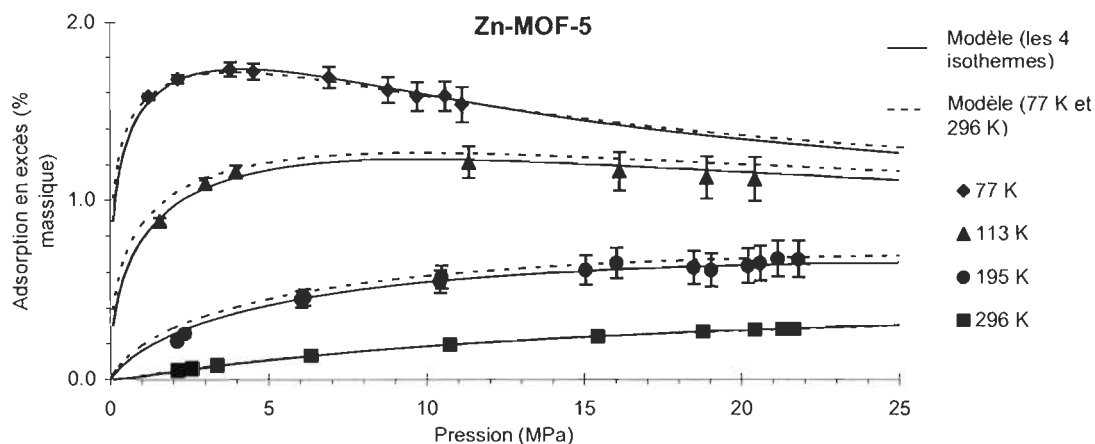


Figure 2.5 : Isothermes d'adsorption H_2 / MOF-5.

Tableau 2-2 : Paramètres du modèle D-A modifié pour l'adsorption de H_2 sur les adsorbants IRMOF-8 et MOF-5.

Paramètres	IRMOF-8		MOF-5	
	77 K et 296 K	Les 4 isothermes	77 K et 296 K	Les 4 isothermes
n_{max} (mol/kg)	20.3 ± 0.2	24.1 ± 0.6	15.8 ± 0.5	18.1 ± 0.5
P_0 (MPa)	2010 ± 100	1820 ± 180	2550 ± 470	2620 ± 340
α (J/mol)	5170 ± 80	4110 ± 120	4980 ± 170	4230 ± 130
β (J/mol*K)	12.8 ± 0.4	15.3 ± 0.6	14.1 ± 1.2	16.5 ± 0.7
V_a (ml/g)	0.30 ± 0.005	0.37 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.26 ± 0.01

Tableau 2-3 : Volume des pores d'adsorbants microporeux

Couple d'adsorption	V_v (inclut mésopores, macropores et espace interstitiel) (ml/g)	V_p (N_2 sous-critique et modèle D-R)** (ml/g)	V_a (modèle D-A modifié, tous les isothermes) (ml/g)	Volume théorique des pores ($Cu_3(BTC)_2$ seulement) (ml/g)	
				Calculé avec Cerius ²	Calculé avec Platon
N_2 / CO34	2.5	1.15	1.83	-	-
CH_4 / CNS-201 TM	1.6	0.55	0.85	-	-
H_2 / AX-21 TM	2.9	1.18*	1.43	-	-
H_2 / $Cu_3(BTC)_2$		0.63	0.65	0.817	0.712
H_2 / IRMOF-8		0.42	0.37	-	-
H_2 / Zn-MOF-5		0.32	0.26	-	-

*Mesuré avec Maxsorb MSC-30TM

** Données internes, calcul et analyse faits par Daniel Cossement.

Note complémentaire

Avant de terminer ce chapitre, nous désirons mentionner l'existence d'un article publié après que nous ayons développé le modèle D-A modifié où l'on trouve un modèle similaire (Hermosilla-Lara *et al.* 2007). Cette étude, qui inclut une partie simulation et une partie expérimentale, utilise

un modèle de type D-A comportant une adsorption limite ainsi qu'une énergie libre caractéristique d'adsorption qui varie avec la température :

$$n_a = [\psi + \beta T] \exp \left[- \left[\frac{RT}{\kappa + \gamma T} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_{Lim}}{P} \right) \right]. \quad (2.22)$$

On s'est inspiré de l'approche de Zhan *et al.* (Zhan *et al.*, 2004) où:

$$\varepsilon = \kappa + \gamma T_c \quad (2.23)$$

$$\text{et } n_{\max} = \psi + \beta T_c, \quad (2.24)$$

où T_c est la température critique. L'adsorption n'a été modélisée que pour les isothermes de 293 K et de 383 K. À ces températures l'adsorption est très faible. Malgré le fait qu'il y ait une différence de température de 90 K, les deux isothermes d'adsorption en excès sont très près l'une de l'autre et sont faciles à modéliser peu importe le modèle. De plus, on a utilisé directement les données expérimentales (n_{ex}) sans mentionner le volume d'adsorption V_a . Enfin, si on calcule la chaleur isostérique d'adsorption (équation 2.4) avec les paramètres trouvés, on arrive à une valeur de l'ordre de 700 KJ/mol (à 293 K et 6 MPa), ce qui est beaucoup plus qu'il est admis pour la physisorption.

2.4 Conclusion

La représentation par un modèle semi-empirique de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la température et de la pression permet de déterminer la masse de gaz adsorbée et les effets thermiques liés à l'adsorption. La représentativité du modèle est donc critique pour la simulation d'un système adsorbant/adsorbat. De plus, ce modèle ne devrait comporter qu'une seule série de paramètres de régression pour toute la plage étudiée de températures et de pressions. Enfin, les paramètres du modèle devraient idéalement conserver un sens physique.

La densité du gaz dans la plage étudiée est suffisamment élevée pour que l'adsorption dite « en excès » diffère de l'adsorption dite « absolue ». Pour être modélisées, nous avons donc dû déterminer le volume de la phase adsorbée (V_a) pour convertir les données expérimentales, exprimées en adsorption en excès, en données d'adsorption absolues. Comme il n'existe pas de méthodes de mesure directe du volume de la phase adsorbée ou de sa densité, nous l'avons déterminé par régression lors de la détermination des paramètres du modèle. Le volume, considéré comme une approximation de l'espace dans lequel agit le champ de potentiel du solide, reste invariant dans toute la plage de données. Cela simplifie l'utilisation du modèle mais surtout

cela reste cohérent avec les hypothèses faites lors du calcul des propriétés thermodynamiques de l'adsorbat.

Nous nous sommes basés sur le modèle Dubinin-Astakhov (D-A), spécialement conçu pour décrire le remplissage des pores d'un adsorbant microporeux par un gaz sous-critique. Dans ce modèle, le degré de remplissage des micropores est donné par une fonction du travail molaire différentiel maximal (A , différence entre l'énergie libre de Gibbs d'un point de référence à la pression de saturation et de celle du gaz à la pression d'équilibre, cela correspond au travail nécessaire à la compression isotherme d'une pression à l'autre). Dans la région supercritique du gaz, on utilise généralement une équation empirique au lieu de la pression de saturation. Par régression avec des données expérimentales d'adsorption d'hydrogène, d'azote et de méthane sur des charbons actifs, nous avons étudié différentes façons de traiter les paramètres du modèle D-A. Les méthodes existantes ne permettent pas de bien représenter l'adsorption sur toute notre plage de températures et de pressions avec une seule série de paramètres. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque nous avons défini une contribution énergétique (α) et entropique (βT) à l'énergie libre caractéristique, le paramètre ε du modèle D-A. L'adsorption limite n_{max} et la pression de référence P_0 ont été directement traitées comme des paramètres de régression. Avec cinq paramètres de régression (incluant le V_a), le modèle que nous avons développé permet de très bien représenter l'adsorption sur une plage très étendue de pressions et de températures supercritiques avec une incertitude de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Il est suffisamment simple et ses paramètres conservent un certain sens physique. Cela remplit en soi les objectifs que nous nous étions fixés. De plus, le modèle est très intéressant pour la caractérisation de l'adsorption car on peut déterminer ses paramètres en n'utilisant que deux isothermes éloignées, par exemple, 77 K et 298K pour l'hydrogène, tout en conservant une bonne précision sur toute la plage de températures. Ce modèle permet non seulement de réduire considérablement le nombre de points expérimentaux nécessaires, mais aussi de prendre la mesure à deux températures facilement accessibles : l'azote liquide et la température ambiante. Nous avons également remarqué que le modèle paramétré pour l'hydrogène avec des isothermes allant jusqu'à 6 MPa a pu être extrapolé en pression et a bien représenté des données expérimentales jusqu'à 23 MPa. Enfin, il a également été utilisé avec succès pour l'adsorption de l'hydrogène sur différents échantillons de MOF.

Travaux futurs

En raison des bons résultats obtenus avec ce modèle, il serait intéressant d'analyser plus en profondeur chacun de ses paramètres afin de lui donner une valeur plus prédictive. Modéliser l'adsorption de plusieurs gaz avec le même charbon, et vice-versa, pourrait nous fournir

davantage d'information quant au caractère physique des paramètres. Comme il est possible de calculer le volume des cages des MOF à l'aide de logiciels, l'analyse de V_a pourrait également être approfondie. Ajoutons que nous avons abordé le problème de la modélisation de l'adsorption par la lorgnette de l'ingénierie. Dans d'autres travaux, on simule numériquement l'adsorption d'un point de vue plus fondamental. Il serait intéressant d'étudier plus en profondeur les deux échelles du problème afin de nous assurer qu'elles soient totalement cohérentes. Ceci pourrait contribuer à créer un modèle alliant la capacité des modèles empiriques à fournir une expression simple pour calculer l'adsorption mais également une partie des avantages des modèles plus théoriques qui se basent sur les propriétés intrinsèques des matériaux et des gaz. On pourrait peut-être éventuellement tenter de recréer des isothermes d'adsorption à partir du volume des cages du MOF, de la nature de l'adsorbable et de celle des éléments qui composent l'adsorbant. Cela permettrait d'accélérer la sélection et le développement des adsorbants en fournissant une idée des isothermes d'adsorption qu'il est susceptible de permettre et des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée. Malgré le potentiel lié à ce genre de travaux, il demeure toutefois important de rester prudent lorsqu'il est questions d'interpréter physiquement des paramètres obtenus empiriquement et éviter de tomber dans une sur-analyse.

Chapitre 3

Thermodynamique de l'adsorption

Nous disposons maintenant d'un modèle permettant de bien représenter les isothermes d'adsorption sur de larges plages de températures et de pressions dans la région supercritique du gaz. La deuxième étape est de dériver une expression pour l'énergie interne de la phase adsorbée à partir de ce modèle et de poser les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un système d'adsorption. C'est la base des travaux présentés dans le deuxième article appuyant cette thèse. Ces travaux nous ont incité à réexaminer l'origine de ce qui est communément appelé la « chaleur isostérique d'adsorption ». Nous présentons à la fin de ce chapitre une façon alternative de la dériver et de l'interpréter, ce qui n'était pas encore publié au moment de déposer cette thèse.

3.1 Bases théoriques et revue de la littérature

Énergie de la phase adsorbée

L'équation de conservation de l'énergie, qui nous permet de simuler la génération de chaleur qui accompagne l'adsorption, nécessite la connaissance de l'énergie interne de la phase gazeuse, de la phase adsorbée et de l'adsorbant. L'énergie interne spécifique de la phase adsorbée (u_a) est généralement donnée par:

$$\frac{U_a}{n_a} = u_a = h_a - P \frac{V_a}{n_a}, \quad (3.1)$$

où n_a représente la masse normalisée du gaz adsorbé en mol/kg, V_a , le volume de la phase adsorbée en m³/kg, et P , la pression du gaz en équilibre avec la phase adsorbée. On fait ensuite l'hypothèse que V_a est négligeable et que u_a est égal à h_a , l'enthalpie de la phase adsorbée (Walton et LeVan, 2003). On considère ensuite que l'enthalpie de la phase adsorbée est donnée par :

$$h_a = h_g + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a dn_a; \quad (3.2)$$

où $-\Delta \bar{h}_a$, souvent noté aussi q_{st} , est la chaleur isostérique d'adsorption. Cette quantité peut être obtenue par calorimétrie ou à partir des isothermes d'adsorption à l'aide d'une équation inspirée de l'équation de Clausius-Clapeyron qui est donnée par :

$$\Delta \bar{h}_a = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a}; \quad (3.3)$$

où Z est le facteur de compressibilité du gaz, pratiquement toujours considéré comme étant égal à 1. Pour arriver à l'expression de l'équation 3.3, on a aussi considéré que le volume spécifique de la phase adsorbée est négligeable comparativement à celui de la phase gazeuse (Gregg et Sing, 1982:13-18, Steele, 1974 :77-95).¹⁶ $\Delta\bar{h}_a$ est généralement considérée comme étant fonction de la quantité de gaz adsorbée n_a (Myers et Monson, 2002). Par contre, dans les simulations, elle est souvent prise comme étant constante (Basumatary *et al.*, 2005; Cruz *et al.*, 2003; Mota *et al.*, 1997). Si la chaleur isostérique d'adsorption est constante, alors l'équation 3.3 peut être simplifiée pour devenir :

$$h_a = h_g + \Delta\bar{h}_a. \quad (3.4)$$

Considérée comme une fonction de n_a seulement, $\Delta\bar{h}_a$ variable est parfois utilisée dans l'équation de conservation de l'énergie sans résoudre l'intégrale de l'équation 3.3 (Chang et Talu, 1996; Mota, Esteves et Rostam-Abadi, 2004).

L'énergie interne u_a n'est strictement égale à l'enthalpie h_a que lorsque l'adsorption en excès, ou encore V_a , est considéré comme étant nul. Toutefois, pour l'adsorption en excès, la chaleur d'adsorption (l'équation 3.3) présente une singularité lorsqu'il y a maximum dans l'isotherme. Si un volume d'adsorption non nul est considéré, le second terme de l'équation 3.1 pourrait ne pas être négligeable dans certaines circonstances (haute pression, faible adsorption ...). La chaleur isostérique d'adsorption est-elle encore valable lorsque la valeur de la densité du gaz devient non négligeable? Étant donné la plage de températures et de pressions que nous étudions, nous avons utilisé une méthode alternative pour le calcul de l'énergie interne de la phase adsorbée. Nous utilisons la thermodynamique des solutions présentée dans un article de Myers et Monson (Myers et Monson, 2002) et l'appliquons au modèle de type D-A que nous avons développé. Cela a aussi l'avantage de nous permettre de trouver l'entropie de la phase adsorbée et de mieux comprendre le rôle du coefficient β que nous avons ajouté au modèle d'adsorption.

Formalisme thermodynamique

Nous appliquons la thermodynamique des solutions à la phase condensée (adsorbant + phase adsorbée), que nous notons avec l'indice c . Les quantités thermodynamiques de la phase condensée et de la phase adsorbée sont exprimées par unité de masse de l'adsorbant. Comme elles sont en équilibre, le potentiel chimique de la phase adsorbée est le même que celui de la phase

¹⁶ Toutefois, comme il est démontré dans l'appendice de l'article 2 ainsi que dans la section 3.3, on peut aussi obtenir l'équation 3.4 si on considère que le volume d'adsorption est constant.

gazeuse. L'énergie interne de la phase condensée U_c , l'énergie libre de Helmholtz F_c et le grand potentiel Ω_c sont définis par :

$$U_c = TS_c - PV + \mu n_a + \mu_s; \quad (3.5)$$

$$F_c = U_c - TS_c = -PV + \mu n_a + \mu_s; \quad (3.6)$$

$$\Omega_c = -PV + \mu_s. \quad (3.7)$$

Les quantités thermodynamiques liées à l'adsorption peuvent être trouvées en soustrayant celle du charbon à celle de la phase condensée. Nous considérons que la masse de l'adsorbant est fixe et qu'il est rigide. Le volume d'adsorption est également considéré comme étant constant. En utilisant la première loi de la thermodynamique et les équations 3.5 à 3.7, on trouve :¹⁷

$$\Delta U_a = U_a - n_a u_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Omega_a}{T} \right]_{n_a, V} - n_a RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V} + n_a RT, \quad (3.8)$$

$$\text{et } \Delta S_a = S_a - n_a s_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\Omega_a]_{n_a, V} - n_a R \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) + n_a RT \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V}, \quad (3.9)$$

où u_g^0 et s_g^0 sont respectivement l'énergie interne et l'entropie de la phase adsorbée d'un gaz parfait à 1 atm et à la température d'équilibre et f est la fugacité. Ω_a , le grand potentiel de la phase adsorbée est donné par :

$$\Omega_a = - \int n_a d\mu = -RT \int_0^f \frac{n_a}{f} df. \quad (\text{à } T \text{ constant}) \quad (3.10)$$

L'énergie différentielle d'adsorption est définie et donnée par :

$$\Delta \bar{u}_a \equiv \left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial n_a} \right]_{T, V} = \left[\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right]_{T, V} - u_g^0 = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V} + RT. \quad (3.11)$$

Finalement, nous pouvons définir une expression très proche la chaleur isostérique d'adsorption :

$$\Delta \bar{h}_a^0 \equiv \left[\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right]_{T, V} - h_g^0 = \Delta \bar{u}_a - RT = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V}. \quad (3.12)$$

L'indice supérieur « 0 » a été ajouté pour signifier que l'enthalpie de référence est celle du gaz parfait à une atmosphère et à la température T . Lorsqu'on utilise l'approximation de gaz parfait, on revient à l'équation 3.4. Nous traiterons davantage de la chaleur d'adsorption à la fin de ce chapitre.

¹⁷ Une partie du détail de ces manipulations est donnée dans l'article de Myers et Monson (Myers et Monson, 2002). Notez que Myers et Monson ne décrivent pas explicitement les équations 3.8 et 3.9, le détail des calculs y conduisant est plutôt donné en appendice de l'article 2.

3.2 Propriétés thermodynamiques

Il serait possible de trouver numériquement les quantités 3.8 à 3.12 directement avec les données expérimentales d'adsorption plutôt qu'avec un modèle d'adsorption. Toutefois, il faudrait utiliser l'adsorption en excès, avec les singularités en découlant. De plus, les dérivations numériques des isothermes deviennent rapidement lourdes, imprécises et difficiles à extrapoler. Il est beaucoup plus avantageux d'utiliser l'équation analytique donnée par le modèle d'adsorption développé dans le chapitre précédent où la quantité de gaz adsorbée est donnée en fonction de la température et de la pression:

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]. \quad (3.13)$$

Cette expression nous permet également de trouver la pression dans un système d'adsorption à partir de la température et de la quantité adsorbée ,

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{\alpha + \beta T}{RT} \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right]. \quad (3.14)$$

Contrairement à l'équation 3.13, les équations 3.8 à 3.12 sont fonctions de la température et de la fugacité. Tel que vérifié dans la section 3.2 de l'article 2, pour la plage de températures et de pressions considérée, nous pouvons remplacer sans trop d'impact la fugacité par la pression dans les équations 3.8 à 3.12. Toutefois, si cela n'avait pas été le cas, nous n'aurions eu qu'à utiliser le même modèle mais en prenant la fugacité comme variable indépendante plutôt que la pression. Nous obtiendrions tout de même les expressions des équations qui suivent (3.15 à 3.20).

Nous reprenons ici certains résultats présentés dans la section 3 de l'article 2 afin de pouvoir dégager plus clairement certains des points importants de nos travaux. D'abord, l'énergie interne de la phase adsorbée est donnée par:

$$U_a = \Delta U_a + n_a u_g^o = - \frac{n_{\max} \alpha \sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right) \right] + n_a \left[-\alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right] + n_a [u_g^o + RT], \quad (3.15)$$

où u_g^o est l'énergie interne molaire du gaz parfait à 1 atmosphère et à la température d'équilibre et Erf est la fonction d'erreur. Notez que, sauf pour le terme $n_a[u_g^o + RT]$, l'équation 3.15 est une fonction qui dépend uniquement de n_a . Dans l'équation 3.13, contrairement au modèle D-A

original, nous avons utilisé une énergie libre caractéristique d'adsorption qui dépend de la température selon :

$$\varepsilon = \alpha + \beta T. \quad (3.16)$$

Seule la composante α de cette énergie libre caractéristique apparaît dans l'équation 3.15. D'autre part, l'entropie de la phase adsorbée calculée à partir du modèle est donnée par l'expression suivante:

$$S_a = \Delta S_a + n_a s_g^0 = \frac{n_{\max} \beta \sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right) \right] + n_a \left[\beta \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right] + n_a R \ln \left(\frac{P^0}{P_0} \right) + n_a s_g^0, \quad (3.17)$$

où P^0 est une pression de référence fixée à 1 atmosphère et s_g^0 est l'entropie molaire du gaz parfait à P^0 et à la température T. Seul le paramètre β de l'énergie libre caractéristique apparaît dans cette équation analogue à l'équation 3.15. Nous considérons donc que l'énergie libre caractéristique d'adsorption (ε) comporte un facteur enthalpique (α) et un facteur entropique (β).

L'énergie différentielle d'adsorption est donnée par :

$$\Delta \bar{u}_a = RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}, \quad (3.18)$$

et $-\Delta \bar{h}_a^0$ est donnée par :

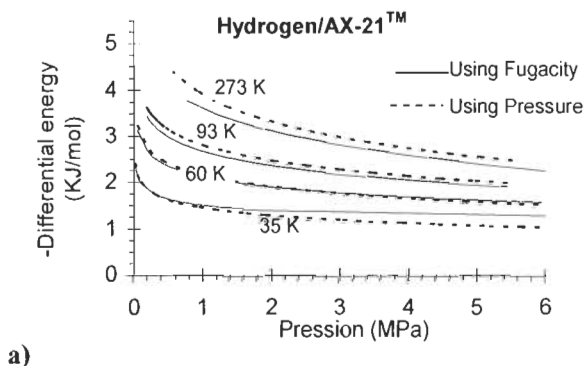
$$\Delta \bar{h}_a^0 = -\alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}. \quad (3.19)$$

Comme la référence est au gaz parfait, l'énergie interne et l'enthalpie de référence sont fonctions uniquement de la température. De plus, comme la pression n'apparaît pas explicitement dans les équations 3.18 et 3.19, nous pouvons trouver l'énergie interne totale par intégration :

$$\frac{U_a}{n_a} = u_g^0 + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{u}_a dn_a = h_g^0 + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a^0 dn_a. \quad (3.20)$$

Il s'agit d'une équation analogue à l'équation 3.2. Toutefois, le volume d'adsorption a été considéré comme étant invariant mais non négligeable et l'enthalpie de référence est celle du gaz parfait.

Les figures représentant ΔU_a , $\Delta \bar{h}_a^0$ et $\Delta \bar{u}_a$ pour l'adsorption de l'hydrogène, de l'azote et du méthane sur des charbons actifs qui sont présentées dans l'article 2 sont reprises à la Figure 3.1 pour le cas de l'hydrogène sur le charbon actif AX-21TM. La valeur de la chaleur isostérique d'adsorption est dans la plage de ce qui a été publié pour l'adsorption de l'azote (Czerny, Bénard et Chahine, 2005; Zhou *et al.* 2001), de l'hydrogène (Poirier *et al.*, 2006; Zhou et Zhou, 1996; Roussel *et al.*, 2006) et du méthane (Himeno, Komatsu et Fujita, 2005; Pribylov *et al.* 2000; Zhou *et al.* 2001) sur le charbon actif. Il est important de noter que la chaleur d'adsorption dépend de n_a et n'est pas constante. Elle tend à diminuer à mesure que n_a augmente, ce qui est physiquement explicable par l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption. Tel qu'illustré dans la Figure 1 de l'article 2 et la Figure 3.2, lorsque la quantité de gaz adsorbée tend vers 0, la chaleur d'adsorption tend vers l'infini. Cette singularité provient du fait que le modèle D-A n'a pas de limite d'Henry. Toutefois, cette singularité n'affecte pas la valeur de l'intégrale menant à l'énergie interne totale de la phase adsorbée. Elle ne nous cause donc aucun problème en pratique. La Figure 3.2 permet de compléter cette section en reprenant $-\Delta \bar{h}_a^0$ pour l'adsorption de l'hydrogène sur divers adsorbants. À faible adsorption, la chaleur isostérique d'adsorption semble plus importante pour les adsorbants présentant des pores de plus petites tailles et une énergie d'interaction probablement plus forte. Ainsi, la distribution des pores du charbon actif Maxsorb MSC-30TM indique qu'une bonne partie des pores ont un diamètre entre 2 et 3 nm.¹⁸ Le diamètre des pores est de 1.0 nm pour le Cu₃BTC₂ (), de 1.5 nm pour le MOF-5 et de 1.8 nm pour le IRMOF-8 (Isaeva V. I. et L. M. Kustov, 2007). Ce phénomène est appuyé par une étude détaillée sur le MOF-74 qui a été publiée récemment (Liu *et al.*, 2008). À forte adsorption, la chaleur d'adsorption sera davantage liée à la valeur du volume microporeux et l'adsorption limite.



¹⁸ Caractérisation faite à l'IRH par Daniel Cossement.

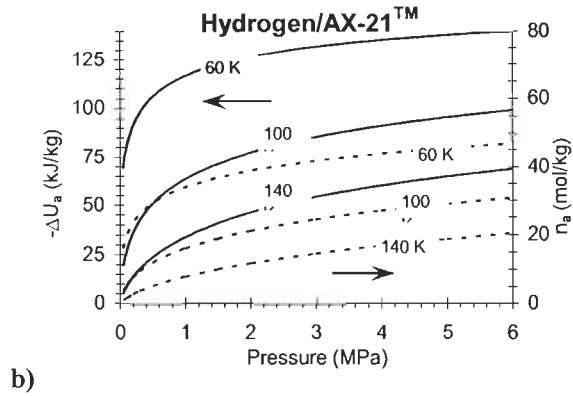


Figure 3.1 : Quantités thermodynamique $\Delta \bar{h}_a^0$ et $\Delta \bar{u}_a$ (a) et ΔU_a (b) de l'hydrogène adsorbé sur le charbon actif AX-21TM

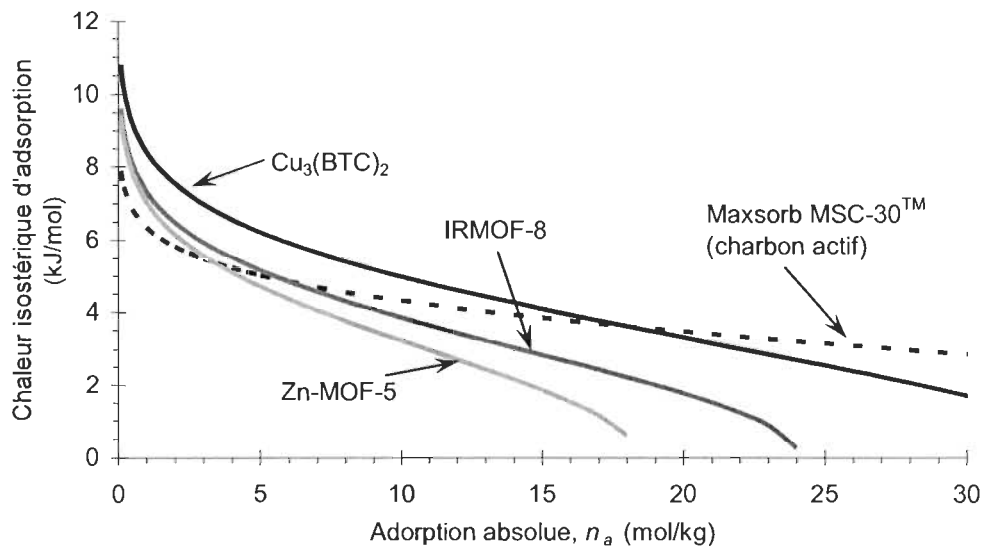


Figure 3.2 : Chaleur isostérique d'adsorption de H₂ sur trois MOF ainsi que sur le charbon actif Maxsorb MSC-30TM

3.3 Simulation du procédé d'adsorption

Équations de conservation

Maintenant que nous connaissons les propriétés de la phase adsorbée en fonction de la pression et de la température, nous pouvons simuler les systèmes d'adsorption. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie sont détaillées dans la section 4 de l'article 2. Nous reprenons ici les principaux éléments menant à l'équation de conservation de l'énergie afin de boucler cette section et illustrer l'intérêt des expressions trouvées plus haut. Au stade de développement des deux applications que nous présenterons dans les prochains chapitres, il était avantageux de traiter le système d'adsorption comme un seul élément. Par exemple, cela permet d'obtenir directement la

quantité d'énergie totale théorique devant être évacué lors du stockage de l'hydrogène. La phase gazeuse, la phase adsorbée et l'adsorbant sont considérées comme étant en équilibre thermique. Ainsi, le gradient de température et la conductivité thermique n'ont pas à être pris en compte. L'équation de conservation de l'énergie est alors donnée par :

$$\underbrace{m_s c_s \frac{dT}{dt}}_{\text{Adsorbant}} + \underbrace{m_s V_g \frac{d(\rho_g u_g)}{dt}}_{\text{Phase gazeuse}} + \underbrace{m_s \frac{dU_a}{dt}}_{\text{Phase adsorbée}} = \underbrace{\dot{Q}}_{\text{Fuites thermique}} + \underbrace{\dot{n}_{in} h_{g_{in}}}_{\text{Gaz entrant}} - \underbrace{\dot{n}_{out} h_{g_{out}}}_{\text{Gaz sortant}}, \quad (3.21)$$

où m_s est la masse en kg et c_s est la chaleur spécifique en J/kg*K de l'adsorbant. V_g est le volume de la phase gazeuse par unité massique d'adsorbant et u_g est l'énergie interne molaire du gaz. Le débit de gaz entrant ou sortant du système en mol/s est noté $\dot{n}_{in}/\dot{n}_{out}$ et son enthalpie molaire, $h_{g_{in}}/h_{g_{out}}$. Utilisant la quantité ΔU_a , déjà définie comme étant $\Delta U_a = U_a - n_a u_g^o$, et exprimant la dérivée de l'énergie du système par rapport à la température et à la pression, nous obtenons:

$$\begin{aligned} & m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial T} \right)_P + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a \left(\frac{\partial u_g^o}{\partial T} \right)_P + u_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + c_s \right] \frac{dT}{dt} \\ & + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial P} \right)_T + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + u_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} \\ & = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{g_{in}} - \dot{n}_{out} h_{g_{out}}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

L'expression analytique de n_a est donnée par l'équation 3.13 et celle des dérivées de ΔU_a sont données par les équations 25 et 26 de l'article 2.

Au lieu d'utiliser cette formulation, il est aussi possible d'utiliser l'équation 3.20 :

$$\frac{U_a}{n_a} = u_g^o + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{u}_a dn_a = h_g^o + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a^o dn_a. \quad (3.20)$$

Comme l'énergie interne n'est qu'une fonction du nombre de moles adsorbées et de la température, la dérivée de l'énergie du système pourra alors être donnée par l'équation équivalente suivante :

$$\begin{aligned} & m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial T} \right)_P + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + \left(\Delta \bar{h}_a^o + h_g^o \right) \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a c_p^o + c_s \right] \frac{dT}{dt} \\ & + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial P} \right)_T + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + \left(\Delta \bar{h}_a^o + h_g^o \right) \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Comme la dérivée de la quantité d'hydrogène adsorbée est mise en évidence, cette équation permet de prendre en compte plus facilement la cinétique d'adsorption (voir article 2, section 4.3). Elle se rapproche aussi davantage de celles que l'on utilise habituellement. Notez qu'il n'a pas été nécessaire de faire l'hypothèse d'un volume d'adsorption négligeable. Pour garder l'hypothèse d'un gaz réel tout au long du calcul de la chaleur d'adsorption, il aurait fallu conserver la fugacité plutôt que la pression comme variable indépendante. Comme l'essentiel de l'adsorption se produit à basse température, nous jugeons qu'utiliser la pression est suffisant. Notez que l'on a utilisé l'hypothèse de gaz réel pour la phase gazeuse.

3.4 Validations expérimentales

Nous avons comparé des mesures expérimentales de systèmes d'adsorption aux résultats de simulations thermiques afin de valider notre démarche. Deux bancs d'essais ont été utilisés : un système d'adsorption d'azote près de la température ambiante et un système d'adsorption d'hydrogène à la température de l'azote liquide. Le design et la construction de ces bancs d'essais ainsi que les manipulations en tant que telles n'entrent toutefois pas dans le cadre de notre thèse et ont été principalement assurés par d'autres.

La comparaison avec des tests de désorption d'azote est présentée dans la section 5 de l'article 2. Le banc d'essai consiste en un réservoir de 1 kg de charbon dans lequel on comprime de l'azote. La température initiale du réservoir est contrôlée à l'aide d'un échangeur de chaleur fixé à sa surface. La mesure de la température et de la pression dans le réservoir nous permet de caractériser la désorption. Comme la désorption se fait rapidement, nous la comparons avec le résultat de simulations thermiques où le charbon est considéré comme étant isolé du contenant. Dans l'essai présenté dans l'article 2 et fait par Czerny (Czerny, 2005), la chute en température mesurée lors du test représente environ 84 % de ce qui a été obtenu par les simulations. Étant donné l'incertitude expérimentale et le fait qu'il y ait sans doute des fuites thermiques vers le contenant¹⁹ et l'extérieur, nous considérons ce résultat tout à fait raisonnable.

La comparaison des simulations thermiques avec le résultat de tests d'adsorption d'hydrogène a également été effectuée et est présentée²⁰ dans l'article 3. Plus de détails sur ce test sont présentés dans l'Appendice B. Une photographie du montage est présentée à la Figure 3.3. Le banc d'essai est constitué d'un réservoir de 2.5 L contenant 670 g de charbon actif plongé dans un bain d'azote

¹⁹ En estimant grossièrement les fuites thermiques par la chute de température à la surface du contenant d'acier, le résultat des simulations s'approche davantage des tests.

²⁰ Nous en avons fait l'analyse des résultats mais ce banc d'essai a été principalement conçu et opéré par Daniel Cossement et Patrick Chandonia.

liquide. Dans ce cas, c'est la chaleur dégagée lors de l'adsorption d'hydrogène qui a été mesurée par l'intermédiaire de l'azote évaporé. Les résultats de la simulation thermique d'adsorption isotherme concordent bien avec les résultats des essais d'adsorption. L'énergie dégagée du réservoir d'hydrogène pendant l'adsorption et jusqu'à ce que le système revienne à sa température initiale était de $139 \text{ kJ} \pm 35 \text{ kJ}$, comparativement aux 155 kJ obtenus lors de la simulation de remplissage isotherme faite en utilisant les mêmes conditions initiales et les mêmes conditions de remplissage. Aussi, la pression finale mesurée dans le réservoir était de 3.23 MPa comparativement à 3.16 MPa lors de la simulation isotherme.



Figure 3.3 : Banc d'essai de stockage d'hydrogène dans un réservoir de charbon actif

Bien que ces vérifications expérimentales du modèle et des simulations soient assez sommaires, elles nous assurent que les simulations sont suffisamment précises pour faire l'étude des deux applications traitées dans cette dissertation.

3.5 Chaleur isostérique d'adsorption

Il est intéressant de nous attarder sur la signification de la chaleur isostérique d'adsorption et de faire le lien avec les quantités thermodynamiques que nous avons trouvées par la thermodynamique des solutions et l'utilisation plus traditionnelle de la chaleur d'adsorption telle qu'exprimée dans l'équation 3.4. Pour ce faire, nous avons fait le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption dans l'Appendice C en utilisant les hypothèses habituelles. Différentes façons,

équivalentes à celle présentée, ont été utilisées pour ce calcul. Elles font appel aux mêmes hypothèses de base (Gregg et Sing, 1982 : 13-18, Steele, 1974 : 77-95). Elles arrivent généralement à l'équation suivante :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a,m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a}\right)_{T,P,m} - h_g\right]}{T \left[\left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right)_{T,P,m} - v_g\right]}. \quad (3.24)$$

Volume d'adsorption

Comme il est détaillé dans l'appendice de l'article 2, nous trouvons l'expression de l'équation 3.3 en exprimant v_g par l'équation d'état et lorsque le terme $(\partial V_a / \partial n_a)_{T,P,m}$ est nul.

$$\Delta \bar{h}_a \equiv \left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a}\right)_{T,P,m} - h_g\right] = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right]_{n_a}; \quad (3.25) \text{ ou } (3.3)$$

$(\partial V_a / \partial n_a)_{T,P,m}$ est nul si le volume d'adsorption est constant. Contrairement à ce qui est généralement affirmé, il n'est pas nécessaire de faire l'hypothèse que V_a est négligeable. Cette observation est utile dans un contexte où la densité de la phase gazeuse est importante et où il y a un maximum dans l'isotherme d'adsorption en excès.

Enthalpie de référence

De plus, comme il est présenté dans l'appendice de l'article 2, la chaleur isostérique d'adsorption telle que décrite par l'équation 3.2 est liée à celle décrite par l'équation 3.12 :

$$\underbrace{-ZRT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{n_a}}_{\Delta \bar{h}_a} + h_g = \underbrace{-RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_{n_a}\right]}_{\Delta \bar{h}_a^0} + h_g^0. \quad (3.26)$$

Y a-t-il une expression supérieure à l'autre? Comme l'enthalpie du gaz parfait dépend uniquement de la température et que $\Delta \bar{h}_a^0$ le soit uniquement de la quantité adsorbée, la deuxième méthode sera beaucoup plus facile à intégrer pour trouver l'énergie interne de la phase adsorbée. Cependant, comme l'essentiel de l'adsorption se produit à relativement basses pressions, l'utilisation de la pression comme variable indépendante au lieu de la fugacité est un compromis acceptable pour les conditions étudiées dans cette dissertation.

Calcul cohérent de la chaleur isostérique d'adsorption

Dans les équations 3.24 et 3.3, la chaleur d'adsorption est définie en utilisant la dérivée partielle par rapport à n_a en conservant T , P et m constants. Toutefois, lorsqu'on parle d'adsorption, nous savons que le nombre de moles adsorbées n_a est justement une fonction de T , P et de la quantité d'adsorbant. Nous avons donc repris le calcul de la chaleur d'adsorption en tenant compte de la dépendance de l'adsorption en température et en pression. Ces calculs, présentés dans l'Appendice C, nous mènent à une conclusion intéressante : la chaleur isostérique d'adsorption fait bel et bien référence à l'énergie interne de la phase adsorbée (U_a) et non à son enthalpie (H_a) :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a, m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T, m} - h_g \right]}{-v_g T}, \quad (3.27)$$

ou, sous sa forme plus connue,

$$\left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T, m} - h_g \right] = \Delta \bar{h}_a = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a}, \quad (3.28)$$

Notez qu'il est sous-entendu que V_a et m sont constants. Ceci est cohérent avec l'approche par la thermodynamique des solutions et nous n'avons pas besoin de faire l'hypothèse d'un volume d'adsorption nul. Quoiqu'elle ne remette pas fondamentalement en cause l'utilisation de la chaleur isostérique d'adsorption, cette façon plus cohérente de l'obtenir apporte un éclairage nouveau sur la façon de l'interpréter et de l'utiliser. Il n'est pas nécessaire de passer par l'enthalpie de la phase adsorbée comme il est généralement fait (équations 3.1 et 3.2) et il est inutile de négliger V_a . En fait, cette façon de faire aurait induit en erreur la personne qui aurait effectivement voulu tenir compte du terme PV_a/n_a de l'équation 3.1. Notez que nous avons, après coup, trouvé une démonstration où l'on soutient que la chaleur isostérique d'adsorption fait référence à l'énergie interne de la phase adsorbée (Vuong et Monson, 1996). Toutefois, cette démonstration nous semble incomplète. Nous comptons éventuellement publier la démonstration élaborée dans l'Appendice C.

3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons trouvé une expression pour l'énergie interne de la phase adsorbée à partir du modèle présenté dans l'article 1. Nous avons utilisé la thermodynamique des solutions afin de trouver directement l'énergie interne et d'éviter de négliger le volume d'adsorption dans nos calculs. En observant les expressions pour l'entropie et l'énergie interne de

la phase adsorbée, nous avons confirmé le sens physique que nous avons donné aux deux contributions de l'énergie libre caractéristique du modèle (ε), à savoir une contribution enthalpique ou énergétique (α) et une contribution entropique (βT). La chaleur isostérique d'adsorption pour notre modèle est fonction uniquement de la quantité de gaz adsorbée et varie sensiblement avec le degré de remplissage des pores. En analysant plus en profondeur la chaleur isostérique d'adsorption et en reprenant la façon dont elle est calculée, nous avons trouvé que cette quantité réfère à l'énergie interne de la phase adsorbée et qu'elle est calculée en considérant un volume d'adsorption constant. Enfin, les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un système d'adsorption ont été développées et nous avons validé notre démarche en comparant le résultat des simulations à des tests d'adsorption et de désorption.

Travaux futurs

Les équations de conservation de la masse et de l'énergie présentées étaient pour un système représenté par un seul élément de volume. Cela était suffisant pour le genre d'études que nous avons faites sur le stockage et la liquéfaction de l'hydrogène et qui seront présentées dans les deux prochains chapitres. Lorsqu'on voudra simuler plus en détail un système, nous devons prendre en considération le transfert thermique par conduction et représenter le flux de gaz. On pourra également utiliser l'équation de conservation de la quantité de mouvement. On devra, par exemple, déterminer le coefficient de transfert de chaleur, les coefficients pour les pertes de pression, etc. Selon la température et la pression d'opération, certains termes de l'équation 3.22 ou 3.23 pourront être simplifiés en utilisant la loi des gaz parfaits. Il sera plus facile de comparer les simulations d'un modèle 3-D ou 2-D axisymétrique avec des tests d'adsorption expérimentaux. Dans nos travaux, la cinétique d'adsorption n'a été abordée que superficiellement. Il serait bon d'étudier la cinétique d'adsorption expérimentalement et d'évaluer son impact et la façon de calculer le coefficient de transfert de masse (*Linear Driving Force mass transfer coefficient*) (Sircar et Hufton, 2000). La poursuite de ces travaux est nécessaire pour faire, par exemple, la conception détaillée des réservoirs de stockage de gaz par adsorption et des systèmes d'échanges thermiques pour évacuer la chaleur d'adsorption.

Chapitre 4

Stockage de l'hydrogène par physisorption dans un charbon actif

La physisorption de l'hydrogène à la surface d'adsorbants microporeux de carbone et de MOF est envisagée comme mode de stockage de l'hydrogène. Ce phénomène est totalement réversible, facilement cyclable tout en ayant une cinétique favorable, et ce, à une faible pression et dans un matériau intrinsèquement sécuritaire (Bénard et Chahine, 2007). Comme une capacité de stockage intéressante n'a été obtenue qu'à des températures cryogéniques, les travaux présentés dans les deux chapitres précédents sont particulièrement utiles pour l'étude de systèmes de stockage de l'hydrogène par adsorption.

4.1 Contexte et critères de l'étude

L'étude présentée ici a été faite à l'occasion d'une collaboration avec la compagnie *Toyota Motor Corporation* dans le cadre de ses activités de recherche sur le développement d'un véhicule propulsé à l'hydrogène. Elle fait l'objet du troisième article à l'appui de cette thèse. L'objectif de cette étude est de dresser le portrait de la capacité et des performances d'un système de stockage basé sur l'adsorption. La plupart des études sur le stockage de l'hydrogène par adsorption mettent l'emphasis sur la capacité d'adsorption des matériaux mais n'évaluent pas la performance thermique du système de stockage (Bénard et Chahine, 2001; Zhou, Zhou et Sun, 2004). Cependant, le comportement thermique du système est important non seulement pour faire le design du réservoir de stockage mais aussi pour calculer le bilan énergétique global du système et prévoir les équipements nécessaires à la station de remplissage. Certains évaluent que l'énergie dépensée lors du stockage de l'hydrogène par adsorption à 77 K représente environ 25 % de celle nécessaire pour la liquéfaction de l'hydrogène (Ross, 2006). D'autres, arrivent à environ 9.5 kWh/kg, soit un peu moins que pour la liquéfaction de l'hydrogène (Ahluwalia *et al.*, 2006). Nous évaluerons donc la faisabilité d'un système de stockage de l'hydrogène basé sur l'adsorption tant du point de vue capacité que du point de vue thermique. Cette étude se situe en amont du design spécifique d'un système de stockage. Nous visons à offrir un bilan global de ce qu'offre un matériau adsorbant en terme de stockage et de performance thermique.

Les critères pour le système de stockage nous ont été fournis par *Toyota Motor Corporation* et sont présentés dans le Tableau 4-1 :

Tableau 4-1 : Cibles de stockage d'hydrogène fixées par Toyota Motor Corporation

Capacité de stockage d'hydrogène	5 kg
Volume	150 L, éventuellement 100 L
Temps de remplissage	<5 min
Débit de décharge d'hydrogène H ₂	>1200 L/min
Pression de décharge	0.25 MPa
Temps de dormance	> 30 jours
Pression maximale du réservoir d'adsorption	35 MPa

Ces critères sont légèrement moins restrictifs que ceux émis par le DOE présentés dans l'Appendice A. Par exemple, pour 2010, le DOE a comme objectif qu'un système de stockage de 5 kg d'hydrogène soit rempli en 3 minutes. On demande aussi à ce que le système ait une capacité de stockage de 45 kg/m³, ce qui équivaldrait à 6.75 kg d'hydrogène pour notre système de 150 L.

L'adsorbant utilisé dans cette étude est le Maxsorb MSC-30™ fabriqué par Kansai Coke and Chemical Co. Ltd (auparavant produit sous le nom de AX-21™). Il s'agit d'un charbon actif ayant une très grande surface spécifique (~3000 m²/g) qui est bien caractérisé, stable et disponible commercialement. Il s'agit donc d'un très bon candidat pour cette étude d'un système de stockage. L'AX-21™ a déjà été caractérisé jusqu'à 6 MPa (Bénard et Chahine, 2001; Michelsen et Chahine, 2005) et nous avons modélisé sa capacité à adsorber l'hydrogène dans l'article 1. Nous avons déjà vérifié que le modèle pouvait être extrapolé en pression au-delà de 6 MPa à l'aide de nouvelles données expérimentales, soit jusqu'à 23 MPa (Figure 2 de l'article 3). La plage étudiée de températures s'étend d'une température inférieure à l'azote liquide jusqu'à la température ambiante.

4.2 Capacité de stockage

Comme on parle souvent de capacité d'adsorption d'hydrogène en se référant aux mesures d'adsorption, on confond parfois la capacité de stockage d'un adsorbant avec l'adsorption en excès (par exemple : Thomas, 2007). La quantité d'hydrogène totale dans le réservoir est trouvée en additionnant les contributions de la phase adsorbée (adsorption absolue) et de la phase gazeuse.

$$m_{H_2} = V_{\text{réservoir}} \rho_{\text{charbon}} M(n_a + \rho_g V_g), \quad (4.1)$$

où M est la masse molaire de l'hydrogène et la densité de l'hydrogène, ρ_g est exprimée en mol/m³. Le volume de la phase gazeuse, V_g , est de 1.84×10^{-3} m³/kg. La densité apparente du charbon Maxsorb MSC-30™, $\rho_{charbon}$, est de 270 kg/m³. Il y a donc environ 40.5 kg de charbon dans un réservoir de 150 L. Toutefois, il ne faut pas confondre cette quantité d'hydrogène avec la quantité nette d'hydrogène stockée car il sera impossible de l'utiliser en entier. À 0.25 MPa, la pression minimale du système, il reste encore de l'hydrogène dans le système, spécialement si la température finale de décharge du système est cryogénique. À 77 K, il y a théoriquement 1.36 kg d'hydrogène dans le réservoir de 150 L de charbon. Cette quantité est réduite à, respectivement, 0.75, 0.23, 0.09 et 0.03 kg pour des températures de 100, 150, 200 et 298K. Comme la désorption est un phénomène endothermique, la température après la décharge de l'hydrogène risque fort d'être plus basse que la température ambiante si le réservoir ne comporte aucun système de chauffage. Pour cette raison, nous avons représenté le stockage net de l'hydrogène dans un réservoir de 150 L de charbon pour deux cas : 1. La température finale de décharge est la température ambiante (Figure 6 de l'article 3); 2. La température finale de décharge est identique à la température initiale de stockage (Figure 4 de l'article 3). Nous avons également dessiné la courbe au-dessus de laquelle la cryo-compression offre plus de capacité de stockage que l'adsorption. Le stockage par cryo-compression réfère au stockage à haute pression et à basse température, ce qui permet d'obtenir une densité d'hydrogène relativement intéressante sans avoir recours à la liquéfaction (Aceves *et al.*, 2006).

La cible de 5 kg d'hydrogène est atteinte en deçà de 15 MPa seulement à des températures cryogéniques. Elle est beaucoup plus facilement atteinte lorsque l'hydrogène résiduel est évacué en chauffant le système jusqu'à la température ambiante. Pour des températures initiales de 80, 114 et 172 K, les pressions requises pour atteindre les 5 kg sont respectivement de 7.8, 15.3 et 29 MPa. Si la température finale de décharge est identique à la température initiale, l'adsorption n'apporte pas vraiment d'avantages face à la cryo-compression. La pression requise devient alors respectivement de 12.5, 18.5 et 31 MPa. Il est intéressant de noter que la densité gravimétrique de l'hydrogène par rapport au matériau est d'environ 12 % en masse lorsque les 5 kg sont atteints. C'est beaucoup plus que l'adsorption en excès maximale de l'hydrogène, soit environ 5 % massique.

4.3 Performance thermique du système

Seules quelques études traitent des phénomènes thermiques liés au stockage de l'hydrogène par adsorption (Ahluwalia *et al.*, 2006; Delahaye *et al.*, 2002; Hermosilla-Lara *et al.*, 2007; Kikkinides *et al.*, 2006; Lamari, Aoufi et Malbrunot, 2000; Vasiliev *et al.*, 2007). Parmi ces

travaux, c'est l'étude d'Ahluwalia *et al.* qui se rapproche le plus des objectifs de notre projet. Ils ont étudié la capacité de stockage, les exigences en réfrigération et le temps de dormance d'un système de stockage d'hydrogène en se servant du modèle de Bénard et Chahine pour l'adsorption sur l'AX-21™ (Bénard et Chahine, 2001). Cependant, les détails de leurs calculs ne sont pas publiés. Aussi, comme l'étude porte jusqu'à 70 MPa, nous croyons que l'extrapolation des données d'adsorption au-delà de 6 MPa aurait eu avantage à être validée. La plupart des autres travaux portent sur l'adsorption à partir de la température ambiante (Delahaye *et al.*, 2002; Hermosilla-Lara *et al.*, 2007; Kikkinides *et al.*, 2006; Lamari, Aoufi et Malbrunot, 2000). Avec les adsorbants actuels, la capacité des matériaux à stocker de l'hydrogène à la température ambiante n'est pas suffisante pour leur utilisation dans des véhicules. Aussi, ces études portent surtout sur un design ou des conditions d'opération spécifiques. Nous désirons faire l'étude d'un système d'adsorption sans tout de suite nous attarder à un design en particulier. Nous tentons de rester le plus général possible dans les limites des objectifs décrit dans le Tableau 4-1. Cela peut être fait par l'intermédiaire de simulations simples où l'on ne considère pas certains éléments comme la conductivité thermique et le profil de température dans le système. Toutefois, comme le système sera étudié à des températures cryogéniques et sur une large plage de pressions, nous considérons la dépendance en température et en pression des propriétés thermodynamiques de la phase gazeuse et adsorbée. La dépendance en température de la chaleur spécifique du charbon est également prise en compte. Nous utiliserons les équations de conservation de l'énergie et de la masse décrites dans le chapitre 3, dans l'article 2 et reprises dans l'appendice de l'article 3. Pour évaluer l'impact du transfert thermique entre le charbon et le contenant, deux cas limites sont vérifiés : 1. le charbon est isolé thermiquement du contenant; 2. un contenant de 69 kg en composite (fibre de carbone/époxy) est en équilibre thermique avec le charbon et l'hydrogène. L'ensemble des hypothèses et des conditions utilisées lors des simulations est détaillé dans la section *Simulation of thermal effects* de l'article 3. Les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour le réservoir d'adsorption ont été résolues à l'aide des logiciels COMSOL Multiphysics® et Matlab®.

Remplissage du réservoir

Le premier élément évalué à l'aide des simulations est le remplissage du réservoir avec 5 kg d'hydrogène en cinq minutes. Comme l'adsorption est exothermique, il faudra prévoir un système de refroidissement cryogénique. Les conditions initiales lors du remplissage sont dictées par les conditions finales de la décharge précédente. Dans les simulations de remplissage, la pression initiale a été fixée à 0.25 MPa et la température initiale à 200 et 298 K, ce qui signifie que le

réservoir ne contient pratiquement plus d'hydrogène. À une température initiale de 80 K, 1.36 kg d'hydrogène est présent dans le réservoir. À un rythme de remplissage de 1 kg/min, il est probable que la cinétique d'adsorption et surtout le transfert thermique ne soient pas suffisamment rapides pour que le système soit en équilibre comme il est supposé dans les simulations. Cela n'affecte toutefois pas le calcul de la réfrigération totale requise.

La façon la plus simple d'assurer ce refroidissement serait de pré-refroidir l'hydrogène avant le remplissage. On éviterait ainsi d'avoir recours à un échangeur de chaleur à l'intérieur du réservoir. Les résultats présentés dans la Figure 9 de l'article 3 montrent toutefois qu'un pré-refroidissement à la température de l'azote liquide (77 K) est insuffisant pour stocker 5 kg d'hydrogène dans un réservoir de 35 MPa. Dans certains scénarios de distribution, l'hydrogène est livré sous sa forme liquide. Nous avons donc évalué le cas où l'on remplit le réservoir directement avec de l'hydrogène liquide (20 K). Ces simulations sont présentées dans la Figure 10 de l'article 3. Il est bel et bien possible d'atteindre la cible de 5 kg en se servant d'hydrogène liquide mais seulement à une pression d'au moins 18 MPa. Toutefois, suivant les conditions initiales de remplissage et le design du réservoir, il est possible que le froid contenu dans l'hydrogène liquide ne soit pas suffisant. Aussi, la technique de remplissage et la capacité du système à résister aux chocs thermiques devront être évaluées.

Un système d'échange de chaleur à l'intérieur du réservoir de stockage sera probablement nécessaire pour le pré-refroidir et évacuer la chaleur générée pendant le remplissage. La chaleur à évacuer lors d'un remplissage isotherme à 80, 114 et 172 K est présentée dans la Figure 11 de l'article 3. Elle varie de 16 à 43 kW selon la température choisie et diminue à mesure qu'on remplit le réservoir. La chaleur d'adsorption diminue à mesure que les pores se remplissent. Comme l'adsorption augmente à basse température, la chaleur à évacuer diminue également lorsqu'on abaisse la température. Nous avons calculé l'énergie nécessaire à la compression, au pré-refroidissement de l'hydrogène, au refroidissement du réservoir et à l'évacuation de la chaleur d'adsorption. La réfrigération est assurée par de l'azote liquide. Pour les calculs, nous avons considéré que l'azote avait été liquéfié avec une efficacité de 30 % de l'idéal et que les compresseurs isothermes fonctionnaient avec une efficacité de 70 %. Les résultats sont présentés dans la Figure 12 de l'article 3. Selon le cas, de 8 à 15.5 kilogrammes d'azote liquide par kilogramme d'hydrogène stocké seront nécessaires pour refroidir le système. L'énergie requise pour remplir le réservoir avec 5 kg d'hydrogène représente de 21 à 25 % du pouvoir calorifique supérieur de l'hydrogène (PCS, 39.4 kWh/kg) lorsque le charbon est considéré comme étant isolé du contenant. Lorsque la masse thermique du contenant est incluse dans les calculs, cette énergie

monte à 34 % du PCS. Il s'agit du même ordre de grandeur que l'énergie requise pour la liquéfaction de l'hydrogène. Si toutefois on utilise une unité de réfrigération mieux adaptée que l'azote liquide pour le remplissage à 114 K et 172 K, l'énergie requise est respectivement de 13 % et 11 % du PCS (température initiale de 298 K, charbon isolé du contenant, efficacité de réfrigération de 30 % de l'idéal).

Extraction de l'hydrogène

Le calcul de la capacité nette de stockage du système a montré que la quantité résiduelle d'hydrogène à 0.25 MPa devait être minimisée en chauffant le système pendant la décharge de l'hydrogène. Comme la désorption est endothermique, un apport de chaleur est nécessaire même pour garder la température constante. Nous avons simulé une décharge continue de 1200 L_{std}/min à partir de 80 K/7.8 MPa, 114 K/15.2 MPa et 172 K/29 MPa avec un chauffage de 1 à 500 W. Les résultats sont illustrés dans la Figure 13 de l'article 3. Une puissance de chauffage de l'ordre de 500 W permet de retirer pratiquement tout l'hydrogène. Sans chauffage, la capacité de stockage est réduite, respectivement de 55, 40 et 25 % (adsorbant isolé du contenant). Comme le système est à basse température, le chauffage pourrait provenir du milieu ambiant, évitant ainsi d'avoir à dépenser inutilement de l'énergie.

Temps de dormance

Lorsqu'on stocke l'hydrogène sous forme liquide, on évalue le temps de dormance, c'est-à-dire la période pendant laquelle le système peut supporter des fuites thermiques avant que la pressurisation causée par l'évaporation de l'hydrogène nous oblige à évacuer de l'hydrogène dans l'atmosphère. Comme on stocke l'hydrogène par adsorption à basse température, les fuites thermiques pourraient également faire monter la pression au-delà de la pression maximale d'opération du réservoir. Les résultats du calcul du temps de dormance sont disponibles dans la Figure 14 de l'article 3 pour une pression maximale de 25 et 35 MPa. Comme le temps de dormance est directement proportionnel aux fuites thermiques, les résultats exprimés en jours*Watts nous permettent de trouver facilement le temps de dormance quelles que soient les fuites. Pour une super-isolation (fuites thermiques de l'ordre de quelques Watts) et un réservoir initialement à 80 K et 7.8 MPa, une pression de 35 MPa n'est atteinte qu'après quelques semaines. De plus, cette période augmente très rapidement lorsque le réservoir est partiellement vidé. Le temps de dormance reste un élément critique à surveiller lorsqu'on stocke de l'hydrogène à une température plus haute et dans un réservoir moyennement isolé ou dont la pression maximale est plus basse.

4.4 Conclusion

Nous avons étudié la performance d'un réservoir de stockage d'hydrogène par adsorption de 150 L sur une plage de températures de 60 à 298 K et à des pressions allant jusqu'à 35 MPa. Ces travaux ont été faits en collaboration avec la compagnie *Toyota Motor Corporation* dans le cadre de ses activités de recherche sur le développement d'un véhicule propulsé à l'hydrogène. La cible, moins restrictive que celle du DOE, est de 5 kg d'hydrogène stocké dans 150 L. L'adsorbant étudié est le Maxsorb MSC-30TM, un charbon actif disponible commercialement ayant une grande surface spécifique. Pour rencontrer les cibles de stockage, le système doit être refroidi à des températures cryogéniques puis réchauffé pour décharger l'hydrogène résiduel encore dans le système à la pression minimale, 0.25 MPa. L'énergie dépensée au remplissage est liée à la compression, au pré-refroidissement du gaz et du réservoir ainsi qu'à l'évacuation de la chaleur d'adsorption. Lorsque la réfrigération est fournie par de l'azote liquide (FOM²¹ de liquéfaction de LN₂ \approx 30 %), le coût énergétique du remplissage peut aller jusqu'à être de l'ordre de l'énergie communément dépensée pour liquéfier l'hydrogène. Lors de la décharge en continu à 1200 L_{std}/min, un chauffage de 500 W permet de décharger pratiquement tout l'hydrogène contenu dans le réservoir. Enfin, le temps de dormance peut atteindre quelques semaines pour un système ayant une super-isolation et une pression maximale de 35 MPa. Le charbon actif Maxsorb MSC-30TM est donc un adsorbant acceptable pour le stockage de l'hydrogène. D'autres adsorbants récemment développés pourraient permettre d'augmenter la capacité de stockage du système. Toutefois, sans une amélioration significative de la capacité de stockage, les conclusions générales tirées ici peuvent être étendues à d'autres adsorbants.

Travaux futurs

Une étude comme celle-ci permet d'estimer la performance de stockage des matériaux et de déterminer les conditions d'opération du système. Si on désire utiliser ce mode de stockage, la prochaine étape est de faire le design d'un réservoir de stockage. Le système d'évacuation de la chaleur lors du remplissage et l'isolation sont sans doute les éléments les plus critiques. Les simulations devront être étendues aux trois dimensions (ou 2-D axisymétrique) afin d'évaluer l'efficacité des différentes composantes. Le coefficient de conductivité thermique ainsi que les coefficients de pertes de pression dans l'adsorbant devront être évalués expérimentalement. Étant donné la vitesse de remplissage, il sera probablement nécessaire de considérer la cinétique d'adsorption. Le design complet du système permettra de réévaluer la performance de stockage. Il sera par la suite plus facile d'analyser et de mettre en perspective les résultats de cette étude. Si

²¹ De l'anglais *Figure of Merit*, efficacité de liquéfaction par rapport à l'idéal.

les résultats rencontrent les exigences des industriels, la poursuite des travaux sur le stockage de l'hydrogène par adsorption pourrait contribuer à assurer la compétitivité des véhicules fonctionnant à l'hydrogène. Si cette option de stockage n'est pas retenue pour l'hydrogène, ces travaux ne seront pas perdus trouveront probablement des applications pour le stockage d'autres gaz comme le méthane ou le dioxyde de carbone.

Chapitre 5

Développement d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption

5.1 Revue de la littérature et objectifs du projet

Liquéfaction de l'hydrogène

Liquéfier l'hydrogène représente un défi important en raison de son point d'ébullition à 20.3 K et de l'énergie nécessaire à sa liquéfaction. En 2003, il n'y avait qu'une dizaine d'usines de liquéfaction de l'hydrogène en Amérique du Nord, leur production variant entre 6 t/j et 35 t/j (225 kg/h à 1300 kg/h) (Drnevich, 2003). Ces usines de liquéfaction de l'hydrogène consommaient entre 12.5 et 15 kWh par kilogramme d'hydrogène, soit 30 à 40 % de son pouvoir calorifique supérieur. Comme l'énergie théorique de liquéfaction est de 3.9 kWh/kg, on parle d'un coefficient de performance représentant entre 25 à 30 % de l'idéal. Afin d'avoir une efficacité intéressante, les cycles de liquéfaction de l'hydrogène doivent compter plusieurs étages de compression, des échangeurs de chaleur et des turbines. Le cycle inclut généralement des étapes de refroidissement à l'azote ou même à l'hélium. Enfin, pour éviter l'évaporation de l'hydrogène liquide en raison de la transition exothermique de la forme normale (75 % ortho, 25 % para) à la forme 99.8 % para, on force cette transition pendant la liquéfaction avec des catalyseurs. Les principes de base et les cycles de liquéfaction de l'hydrogène sont présentés et illustrés dans l'Appendice D.

La performance des systèmes de liquéfaction cryogéniques dépend à la fois de la performance théorique du cycle ainsi que celle de ses composantes. Les sources d'inefficacité intrinsèques au cycle théorique sont liées à l'expansion Joule-Thomson et aux échanges thermiques entre des écoulements ayant une température différente. On évalue que les pertes dans les composantes réelles se trouvent principalement dans les compresseurs et dans les turbines (T-Raissi, Hesselmann et Funk, 1991). On trouve également des pertes dans les échangeurs de chaleur, des pertes de pression dans la tuyauterie et des fuites thermiques à partir du milieu ambiant. La complexité du cycle choisi et l'efficacité des composantes dépendent généralement de la taille de l'usine. Les investissements en capitaux représentent la majorité du coût de liquéfaction de l'hydrogène (Drnevich, 2003). Pour atteindre une efficacité équivalant à 31.5 % de l'idéal et abaisser le coût lié à la liquéfaction de l'hydrogène, la capacité des usines devrait être de l'ordre de plusieurs centaines de tonnes par jour (Syed *et al.*, 1998), soit beaucoup plus que les usines

actuelles et plus que la production totale en Amérique du Nord en 2003. Pour les liquéfacteurs à petite échelle, afin d'abaisser le coût en capital, on mise sur la simplicité du cycle au dépens de l'efficacité. Les systèmes de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle (~1 tonne/jour) seraient environ deux fois moins efficaces que ceux à grande échelle (~20 tonne/jour) (Bossel, Eliasson et Taylor, 2005; Syed *et al.*, 1998). Pour 1 kg/h, les systèmes seraient cinq fois moins efficaces que ceux à grande échelle (Bossel, Eliasson et Taylor, 2005). On considère qu'une station-service devrait avoir une capacité de 100 à 1500 kg/jour d'hydrogène (DOE, 2006). Développer un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle sensiblement plus efficace et nécessitant peu de coûts en capital pourrait probablement faciliter la distribution, le transport ou le stockage de l'hydrogène sur le lieu de production. Pour améliorer l'efficacité des systèmes à petite échelle, on mise soit sur l'abaissement des coûts et l'amélioration des composantes fonctionnant à haute pression, soit sur le développement de nouvelles technologies (Drnevich, 2003).

Réfrigération par adsorption

L'adsorption étant exothermique, une quantité additionnelle importante d'énergie pourrait être évacuée du gaz s'il est adsorbé de façon isotherme sur du charbon actif après les étapes de compression et de pré-refroidissement des cycles conventionnels. Une partie du « froid » pourrait alors être produite lors de la désorption en plus de la baisse de température produite déjà produite lors de la décompression. Il serait intéressant d'évaluer si le développement d'un cycle basé sur l'adsorption a le potentiel d'améliorer sensiblement l'efficacité des systèmes de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle et ce, sans en augmenter les coûts en capital. Une partie de notre projet consiste donc à développer une méthode de liquéfaction de l'hydrogène innovatrice basée sur l'adsorption de l'hydrogène sur le charbon actif. Nous visons d'abord les systèmes à petite échelle, une tonne/jour ou moins, là où les cycles traditionnels sont les plus limités.

Le projet a débuté dans le cadre de la maîtrise d'Annalise Czerny (Czerny, 2005). Comme l'adsorption de l'azote est semblable à celle de l'hydrogène mais qu'elle se fait près de la température ambiante, c'est d'abord l'azote qui a servi d'objet pour une étude expérimentale pour des raisons de sécurité et de simplicité. De plus, la liquéfaction par adsorption pourrait tout autant être appliquée à l'azote qu'à l'hydrogène. Ainsi, l'adsorption de l'azote sur le charbon actif a d'abord été caractérisée (Czerny, Bénard et Chahine, 2005). On a ensuite tenté de quantifier la chute de température atteinte lors de la désorption afin de la comparer au coefficient Joule-Thomson, $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$. Enfin, on a vérifié expérimentalement le potentiel du phénomène par des essais de désorption d'azote. Malheureusement, la désorption et l'effet Joule-Thomson

sont de nature différente et ne peuvent être comparés directement.²² Toutefois, le modèle utilisé lors de la caractérisation de l'azote et les travaux sur la thermodynamique de l'adsorption ont été le point de départ qui nous a conduit à produire les travaux présentés dans les deux premiers articles de cette dissertation. Aussi, les tests expérimentaux faits dans le cadre de la maîtrise de Czerny, ainsi que d'autres tests par la suite, montrent que la chute de température dans un réservoir de charbon lors de la désorption d'azote atteint au maximum une soixantaine de degrés et diminue à mesure que l'on se rapproche de la température critique. Si le débit de gaz sortant est abaissé, cette chute de température chute légèrement en raison des fuites thermiques avec le milieu ambiant. Nous avons remarqué qu'aucune liquéfaction n'a pu être produite directement, même en débutant la désorption de l'azote à des températures cryogéniques. La désorption n'est probablement pas suffisante pour liquéfier directement l'hydrogène en une seule étape. L'adsorption ne peut qu'être ajoutée à un cycle traditionnel de liquéfaction de l'hydrogène sous forme d'étapes de réfrigération.

La réfrigération par adsorption dans un adsorbant solide n'est pas un concept nouveau (Miller, 1929) et fait l'objet de nombreuses publications (Meunier, 1998; Wang *et al.*, 1998; Alam *et al.*, 2000; Sward, Le Van et Meunier, 2000). Toutefois, le concept de réfrigération par adsorption réfère habituellement à l'utilisation d'un adsorbant pour remplacer le compresseur mécanique du système de réfrigération. Le principe étudié ici est différent : on garde le compresseur et on utilise le phénomène endothermique de la désorption comme principal mécanisme de refroidissement. La littérature se référant à ce principe est beaucoup plus rare. Le concept d'une pompe à chaleur basée sur l'adsorption avec compression mécanique a fait l'objet d'un brevet (Leppard et Leslie, 1980). On a aussi fait l'analyse d'un cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique (*compression-driven adsorption cooling cycle*) par un modèle numérique simplifié et on a prédit, dans le meilleur des cas, un coefficient de performance 30 % inférieur à l'équivalent basé sur le principe plus conventionnel de la condensation et de l'évaporation (Sward et LeVan, 1999). Un concept de réfrigération similaire, mais basé sur l'absorption dans les hydrures, a aussi été présenté et testé (Kim *et al.*, 1997; Bedbak et Gopal, 2005; Mazumdar, Gopal et Bhattacharyya, 2005). Toutefois, en raison de leur cinétique d'absorption plutôt lente, il est peu probable que les hydrures puissent être utilisés dans un cycle de réfrigération à des températures cryogéniques. À notre connaissance, aucun appareil de réfrigération basé sur ce principe n'a été

²² L'adsorption est un phénomène transitoire qui implique un cycle où l'adsorbant doit échanger de la chaleur avec une source chaude avant de pouvoir être désorbé. Pour sa part, l'effet Joule-Thomson est une dépressurisation en régime permanent et peut être physiquement séparé de l'étape de compression qui a débuté le cycle.

construit avec un adsorbant physique comme le charbon actif. De plus, le concept de réfrigération par adsorption avec compression mécanique n'a jamais été étudié pour une plage de températures cryogénique. L'adaptation de ce concept à la liquéfaction de l'hydrogène est une idée nouvelle. Nous en faisons donc l'analyse sommaire afin de déterminer si cette technologie mérite d'être développée. Notez qu'aucun article découlant des travaux décrits dans ce chapitre n'a encore été publié. Les détails de ce projet sont donc donnés dans ce chapitre.

5.2 Cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique

Comme le refroidissement accompagnant la désorption n'est pas suffisant pour liquéfier directement l'hydrogène en une seule étape, l'adsorption devra être utilisée sous forme d'étapes de réfrigération. Nous traiterons donc ici du cycle de réfrigération par adsorption. Son intégration dans un cycle de liquéfaction sera abordée plus loin.

Analyse et modification du cycle de réfrigération

La façon la plus intuitive d'utiliser l'adsorption est illustrée dans la Figure 5-1. On remplit d'abord un réservoir d'hydrogène tout en dégageant la chaleur d'adsorption à une source chaude comme l'azote liquide. On utilise ensuite le froid contenu dans l'hydrogène lorsque qu'il sort du réservoir.

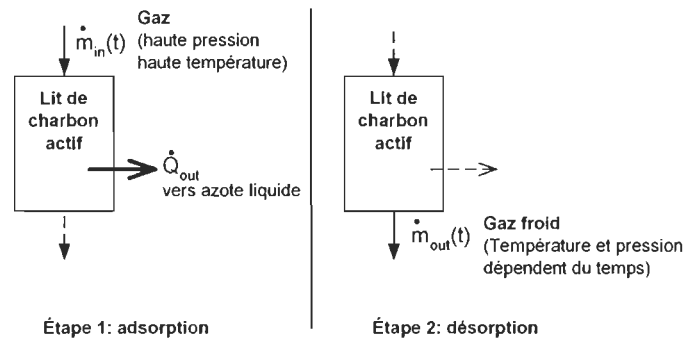


Figure 5.1 : Exemple de production de « froid » par adsorption

Cependant, cette façon de faire ne serait pas efficace. La température du gaz descend graduellement en fonction du temps écoulé. En conséquence, le « froid » devient laborieux à récupérer et le cycle peut difficilement être mis en cascade. Aussi, le « froid » reste en grande partie contenu dans le réservoir de charbon et l'hydrogène résiduel. Nous rejetons donc cette méthode et privilégions un cycle tel que décrit par Sward et Levan (Sward et LeVan, 1999). Dans ce cycle, deux réservoirs remplis d'adsorbant fonctionnent en alternance. Le gaz est passé d'un lit à l'autre en étapes successives d'adsorption et de désorption. Le cycle est illustré dans la Figure 5.2 et se déroule selon les étapes suivantes :

1. Compression et adsorption adiabatique du gaz dans le lit jusqu'à l'obtention de la température de la source chaude. (1-2-3)
2. Compression et adsorption du gaz dans le lit mais en évacuant la chaleur à la source chaude et en gardant la température constante (adsorption isotherme). (3-4)
3. Désorption adiabatique du lit. On peut se servir du gaz à haute pression du lit pour remplir l'autre lit jusqu'à l'équilibrage des pressions (point 5). Tel qu'illustré à la Figure 5.2, on utiliserait le gaz sortant du lit B pour remplir le lit A. (4-5)
4. On continue la désorption adiabatique du lit jusqu'à la température de la source froide à l'aide d'un compresseur qui assure l'échange de gaz entre les deux lits. (5-6)
5. Poursuite de la désorption jusqu'à P_{min} en acceptant une charge thermique (réfrigération) et en gardant la température constante. (6-1)

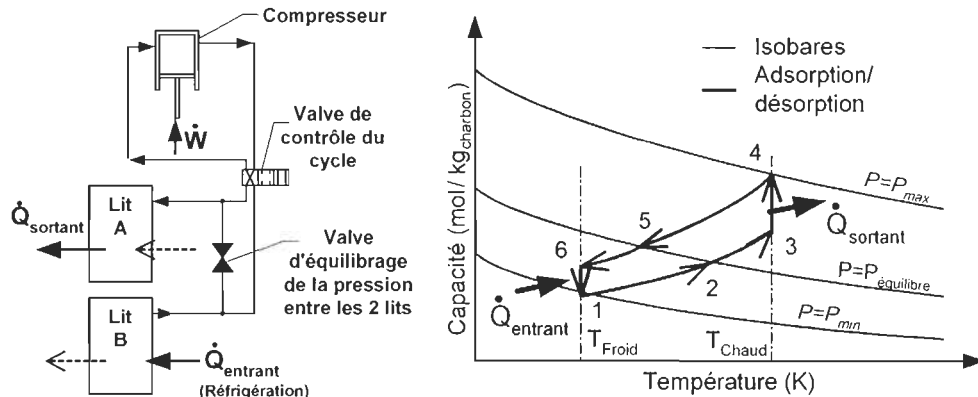


Figure 5.2 : Cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique

Dans le cycle de réfrigération par adsorption avec compression mécanique (ACM) décrit par Sward et Levan, on utilise un compresseur adiabatique (sans dégagement de chaleur vers l'extérieur). Le gaz sortant d'un lit à une pression et une température données est comprimé de façon adiabatique pour entrer dans le second lit. Le ratio de compression ainsi que la pression à l'entrée et à la sortie du compresseur varient donc constamment car la pression dans les lits varie dans le temps. Un compresseur pourra difficilement être optimisé en pratique dans ces conditions. D'autre part, cela implique que chaque étage de réfrigération doit avoir son propre compresseur.

Nous intégrerons plus loin un ou des réfrigérateurs par ACM à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène. Pour des questions d'investissement en capitaux, il est hors de question d'ajouter de nouveaux compresseurs au cycle de liquéfaction de l'hydrogène. Aussi le ou les compresseurs adiabatiques auraient dû fonctionner à des températures cryogéniques, ce qui en complique le design. Il serait beaucoup plus simple de comprimer l'hydrogène des lits d'adsorption avec le ou les compresseurs « isothermes » déjà présents dans le système de liquéfaction. Toutefois, ces compresseurs fonctionnent en régime permanent et compriment le gaz de P_{min} à P_{max} tout au long

de la période de compression. Une partie du travail de compression sera donc dépensée inutilement car, dans les lits, la pression monte graduellement. On pourra prévoir l'utilisation de régénérateurs thermiques à la sortie/entrée des lits si la température maximale d'opération du lit est inférieure à celle des compresseurs isothermes. Un régénérateur thermique est un échangeur de chaleur constitué d'une matrice qui accumule le froid du gaz sortant du lit pour pré-refroidir le gaz qui y entrera par la suite à sens inverse. Ces changements au cycle de réfrigération sont illustrés dans la Figure 5.3.

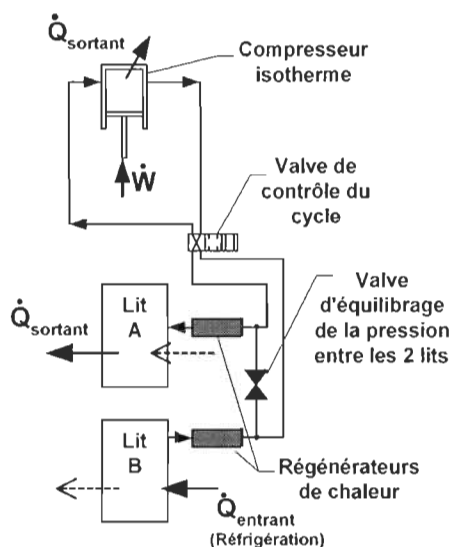


Figure 5.3 : Cycle de réfrigération ACM (avec régénérateurs thermiques et compresseur isotherme)

Pour une plage de pressions et de températures donnée, la longueur du cycle d'adsorption et de désorption sera déterminée par le débit d'hydrogène circulant d'un lit à l'autre. Plus ce dernier est élevé, plus la puissance de réfrigération du système sera élevée. Toutefois, en pratique, le débit d'hydrogène doit être suffisamment lent pour permettre l'échange thermique à l'intérieur même du lit d'une part, et avec les sources chaude et froide d'autre part. Aussi, en fonction de l'adsorbant choisi, la cinétique d'adsorption pourrait également nous forcer à réduire le débit d'hydrogène. On peut ajouter au charbon une mousse d'aluminium pour faciliter le transfert de chaleur.

Performance et efficacité de réfrigération

Afin d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la performance théorique des réfrigérateurs par adsorption, nous avons simulé les étapes du cycle de réfrigération en utilisant les équations de conservation de la masse et de l'énergie développées dans l'article 2. Ces équations ont été

résolues à l'aide des logiciels COMSOL Multiphysics® et Matlab®. Le cycle est idéalisé et les composantes sont considérées comme étant idéales. Le charbon est considéré comme étant isolé de son contenant et les pertes de chaleur parasites sont considérées comme étant nulles. Une fois que l'adsorbant, la plage d'opération (T_{max} , T_{min} , P_{max} , P_{min}) et le débit d'hydrogène ont été choisis, nous utilisons les équations de conservation de la masse et de l'énergie comme suit :

Pour les étapes adiabatiques :

- Le débit de gaz entrant ou sortant des lits ($\dot{n}_{in}/\dot{n}_{out}$) est fixe et connu.
- Le terme d'échange thermique avec le milieu ambiant (\dot{Q}) est considéré comme nul.
- Les équations nous permettent de trouver la température et la pression en fonction du temps.

Pour les étapes isothermes :

- Le débit de gaz reste fixe.
- La température est fixée à T_{min} ou à T_{max} .
- Les équations nous permettent de trouver la pression et l'échange thermique nécessaire pour maintenir la température constante en fonction du temps. Nous obtenons ainsi la puissance de réfrigération.

Débit de gaz

Nous avons utilisé deux des couples d'adsorption décrits dans l'article 1 ($H_2/AX-21^{TM}$, $N_2/C034$). Le débit de gaz est fixé à 30 L_{std}/min pour un kilogramme de charbon actif. Quoiqu'arbitraire, il s'agit d'une valeur potentiellement raisonnable déterminée en se basant sur les tests de désorption et de réfrigération d'azote. Nous estimons que ce débit pourrait être suffisamment lent pour permettre un échange thermique dans un système optimisé. Cette valeur affectera la puissance de réfrigération par kilogramme d'adsorbant mais pas l'efficacité théorique du cycle car les fuites thermiques sont négligées et le transfert de chaleur est considéré comme parfait.

Pressions et températures d'opération pour un cycle de réfrigération

Nous avons d'abord fixé la température maximale (T_{max}) à 80 K, près de celle de l'azote liquide, et la pression maximale (P_{max}) à 1.5, 3 et 8 MPa. Par la simulation de désorption adiabatique jusqu'à 0.15 MPa (P_{min}), nous avons calculé qu'il était théoriquement possible d'atteindre respectivement 52, 48 et 45 K. Toutefois, il faut laisser une marge pour l'étape de désorption isotherme pendant laquelle on produit la réfrigération. Ainsi, nous avons fixé T_{min} à respectivement 65, 60 et 55 K. Similairement, nous avons fixé les conditions d'opération pour le couple azote/charbon à : $P_{max}=3.45$ MPa, $P_{min}=0.15$ MPa, $T_{max}=298$ K, $T_{min}=278$ K.

Compression

Pour calculer l'efficacité d'une étape de réfrigération, nous devons connaître le travail utilisé pour comprimer le gaz. La façon dont le gaz est comprimé dictera également les conditions d'entrée du gaz dans les lits.

- Lors de la période d'échange de gaz entre les lits, le gaz entrant dans un lit aura la température et la pression de sortie de l'autre lit. Aucun travail de compression n'est comptabilisé.
- Dans le cas où le gaz est comprimé de manière isotherme, nous considérons que le gaz entre dans le lit d'adsorption à P_{max} et T_{max} tout au long de la période de compression. La puissance de compression isotherme (efficacité de 100 %) est donnée par:

$$\frac{\dot{W}_{Compression}}{\dot{m}} = T_1 (s_2 - s_1) - (h_2 - h_1), \quad (5.1)$$

où s est l'entropie et h , l'enthalpie. L'indice 1 réfère aux conditions d'entrée du compresseur (T_{max}, P_{min}) et l'indice 2 réfère aux conditions de sortie du compresseur (T_{max}, P_{max}).

- Dans le cas où un compresseur adiabatique (isentropique) pousse le gaz d'un lit à l'autre, l'état thermodynamique du gaz entrant dans le lit (ou sortant du compresseur) sera dicté par la pression du lit en question et par l'entropie du gaz sortant de l'autre lit (cycle de la Figure 5-1). La puissance de compression est donnée par (efficacité de 100 %):

$$\frac{\dot{W}_{Compression}}{\dot{m}} = (h_2 - h_1), \quad (5.2)$$

où l'indice 1 réfère aux conditions d'entrée du compresseur et l'indice 2 réfère aux conditions de sortie. Pour un compresseur adiabatique, $s_1 = s_2$.

Notez que nous n'avons pas considéré le pré-refroidissement qui pourrait être fait par un régénérateur thermique. Lorsqu'on la compare à la chaleur d'adsorption, cette baisse de température de quelques degrés n'influence pas significativement ni l'efficacité ni la performance de l'étape de réfrigération.

$$-c_p \left(\frac{T_{max} - T_{min}}{2} \right) < 10\% * \Delta \bar{h}_a \quad (5.3)$$

Exemple d'un cycle idéal

La Figure 5.4 présente le cycle de réfrigération pour l'hydrogène (avec compression isotherme). On peut remarquer que la période de réfrigération représente moins de 30 % du temps du cycle. Il faudra plus que deux lits en alternance pour produire de la réfrigération en continu.

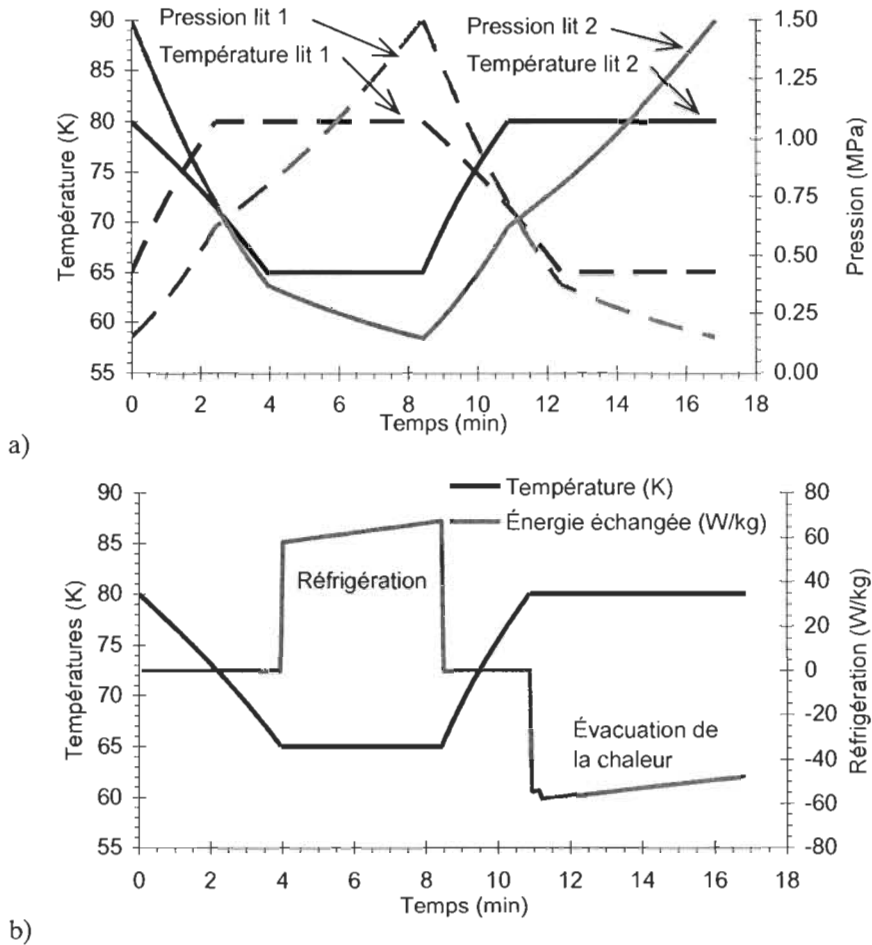


Figure 5.4 : Exemple de cycle de réfrigération par adsorption d'hydrogène

Réfrigération théorique idéale

Le Tableau 5-1 présente la réfrigération spécifique théorique d'un système de réfrigération par adsorption d'hydrogène ou d'azote fonctionnant dans les diverses conditions décrites plus haut. Notez que la réfrigération spécifique (réfrigération par kilogramme d'adsorbant) produite lors d'un cycle théorique idéalisé est calculée au cours de la désorption. Elle n'est dictée que par P_{max} , T_{max} , P_{min} et T_{min} et ne dépend pas de la façon dont on comprime ou échange le gaz entre les lits.

Tableau 5-1 : Réfrigération de cycles par ACM (débit massique de gaz de 30 L_{std}/min par kilogramme de charbon)

Gaz	Plage d'opération		Longueur d'un cycle (min)	Réfrigération spécifique (W/kg)	Travail « idéal » pour produire cette réfrigération (W/kg)
	Température (K)	Pression (MPa)			
Hydrogène	80-65	1.50-0.15	17	15.6	3.6
	80-60	3.00-0.15	26	11.8	3.9
	80-55	8.00-0.15	50	8.8	4.0
Azote	288-253	3.45-0.15	10	52.7	7.3

La réfrigération spécifique est assez faible, d'autant plus que les pertes thermiques ont été négligées. En observant les résultats pour l'azote, on remarque que plus de 55 kg de charbon (~ 180 L) serait nécessaires afin de faire le même travail qu'un climatiseur domestique d'une puissance de 3 kW thermiques. Afin de comparer la puissance de réfrigération sous différentes conditions d'opération, nous avons présenté l'équivalent en consommation d'énergie « idéale ». Il s'agit de la consommation d'énergie requise pour produire cette réfrigération avec réfrigérateur ayant un cycle de Carnot :

$$\dot{W}_{\text{idéal}} = \frac{\dot{Q}_{\text{réfrigération}}}{COP_{\text{carnot}}}, \quad (5.4)$$

$$\text{où } COP_{\text{Carnot}} = \frac{T_{\text{Froid}}}{T_{\text{Chaud}} - T_{\text{Froid}}}. \quad (5.5)$$

Ce travail idéal ne varie que légèrement en fonction des conditions de désorption de l'hydrogène. Ainsi, nous pouvons estimer rapidement la réfrigération spécifique pour d'autres plages de températures en multipliant ce travail idéal par le COP de Carnot. Nous notons que l'azote, avec sa chaleur d'adsorption supérieure, produit plus de réfrigération que l'hydrogène pour le même débit molaire de gaz.

Efficacité de réfrigération du cycle théorique

L'autre information importante que l'on retire des simulations est l'efficacité théorique maximale d'un cycle de réfrigération par adsorption pour des conditions d'opération données. Lorsqu'on parle de réfrigération, l'efficacité est représentée par le coefficient de performance :

$$COP = \frac{Q_{Froid}}{W_{Compression}}; \quad (5.6)$$

où Q_{Froid} est la réfrigération, donnée par l'étape de désorption isotherme, et $W_{Compression}$ est le travail de compression à accomplir dans un cycle. Un autre outil important lorsqu'on parle d'efficacité est le FOM, la comparaison du COP du cycle par rapport à l'idéal :

$$FOM = \frac{COP_{cycle_étudié}}{COP_{Carnot}}; \quad (5.7)$$

Le Tableau 5-2 présente l'efficacité théorique des cycles idéaux de réfrigération avec adsorption.

Tableau 5-2 : Efficacité théorique du cycle de réfrigération par ACM

Gaz	Plage d'opération		COP	FOM
	Température (K)	Pression (MPa)		
Hydrogène	80-65	1.50-0.15	1.36 (2.20)*	31 % (51 %)*
	80-60	3.00-0.15	0.84	28 %
	80-55	8.00-0.15	0.50	23 %
Azote	288-253	3.45-0.15	1.13	16 %

* Compression adiabatique d'un lit à l'autre.

L'efficacité théorique des cycles nous semble peu élevée, étant donnée la faible plage de températures et ce, même pour le cas où on considère une compression adiabatique. Par comparaison, l'efficacité théorique de cycles traditionnels de réfrigération à température ambiante est davantage de l'ordre 80 à 90 % (Moran et Shapiro, 1996). Nous aurons une meilleure idée de la signification de ces résultats en évaluant un cycle de liquéfaction de l'hydrogène théorique complet.

Sources d'inefficacité dans les composantes

Jusqu'à présent, nous n'avons qu'estimé l'efficacité théorique des cycles. L'inefficacité est due au cycle thermodynamique (type de compression, conditions d'opération et couple d'adsorption). Elle ne prend pas en compte l'inefficacité dans les différentes composantes.

Le facteur le plus évident d'inefficacité est le compresseur. Le rendement d'un compresseur isotherme est de l'ordre de 80 à 85 % (excluant les pertes mécaniques par frottement) (Barron, 1985 : 136). Le rendement des compresseurs adiabatiques est de l'ordre de 50 à 80 % selon les conditions d'opération (Drnevich, 2003). L'effet de ce rendement sur le cycle de réfrigération est direct (le FOM résultant s'obtient en multipliant le FOM théorique du cycle par le rendement du compresseur). Aussi, les pertes de pression à travers les valves, la tuyauterie, les lits et les régénérateurs devront être compensées par un surplus de travail aux compresseurs. Elles pourraient aussi réduire la plage de pressions du système et donc la réfrigération produite. Pour l'instant, il est difficile de chiffrer ces pertes.

Une différence de température est essentielle pour assurer le transfert de chaleur du lit à l'élément à réfrigérer (source froide) et à l'élément où l'on dégage la chaleur (source chaude) dans un temps fini. Cette différence de température réduit l'efficacité du cycle de réfrigération. Par exemple, le COP du cycle idéal pour la plage de températures 65-80K est de :

$$COP_{Carnot} = \frac{65}{80 - 65} = 4.33$$

Dans le cas où une différence de température de seulement 2 K soit nécessaire pour permettre l'échange thermique, le COP du cycle idéal qui produit la même réfrigération est de :

$$COP_{Carnot+\Delta T} = \frac{65 - 2}{(80 + 2) - (65 - 2)} = 3.32$$

Ainsi, avec une différence de 2 K, le rendement maximal que l'on peut obtenir serait d'environ 77 % de l'idéal. Comme le charbon actif est une poudre, il a une mauvaise conductivité thermique (de l'ordre de 0.1 W/m*K (Critoph et Turner, 1995)). Si aucun médium, telle une mousse d'aluminium, n'est utilisé pour faciliter le transfert thermique, un important gradient de température s'ajoutera entre le charbon et la surface où se produit l'échange thermique.

Comme nous parlons d'un système cryogénique, les lits et la tuyauterie devront être très bien isolés afin de réduire les fuites thermiques provenant de l'extérieur. Ces fuites devront être réfrigérées par le système et en abaisseront la puissance nette de réfrigération. Les masses thermiques parasites peuvent aussi avoir un effet s'apparentant aux fuites thermiques. La température du lit variera d'une vingtaine de degrés pour chaque étape de réfrigération. En réalité, il n'y a pas que le charbon et une partie de l'hydrogène qui subiront cette plage de températures. L'ensemble des composantes à l'intérieur du lit ainsi que le contenant lui-même seront refroidies et consommeront de la réfrigération. Ainsi, il serait bon d'isoler le plus possible non seulement le réservoir de charbon de l'extérieur, mais également l'adsorbant de son contenant. Enfin,

l'efficacité du régénérateur thermique affectera également l'efficacité du cycle de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption.

Étant donnée la faible puissance de réfrigération envisagée (de l'ordre d'une dizaine de W/kg), le système sera probablement volumineux, difficile à isoler et coûteux à optimiser. Malgré un système bien isolé et dont les compresseurs et le transfert thermique sont optimisés, nous estimons que l'efficacité du système de réfrigération par adsorption à intégrer dans un liquéfacteur d'hydrogène serait probablement sous les 10 % de l'idéal.

5.3 Montage expérimental

Nous avons conçu et bâti un montage expérimental afin de démontrer le principe de la réfrigération ACM. Le gaz utilisé est de l'azote plutôt que de l'hydrogène. Comme l'azote s'adsorbe bien à la température ambiante, cela nous évite les inconvénients d'un montage à des températures cryogéniques. Il a toutefois été conçu afin de pouvoir éventuellement être converti à l'hydrogène. Quoique nous ayons contribué au design, au montage et à l'analyse des résultats,²³ cette partie du projet était principalement assumée par Indranil Gosh, post-doctorant au sein de notre équipe. Daniel Cossement, professionnel de recherche, a aussi participé à la construction de ce montage. Nous ne traiterons ici que brièvement de ce montage et ne soulignerons que les principaux résultats et les principales observations.²⁴

Description et opération du montage expérimental

À cette étape du projet, contrairement au cycle illustré dans la Figure 5.3, nous avons décidé de n'utiliser qu'un seul lit de charbon et de fournir l'azote à l'aide de bouteilles plutôt que par un compresseur. Le système consiste en un cylindre d'acier muni de deux brides (masse \approx 56 kg) et rempli de 3.26 kg de charbon actif IRH-40 (ou C034). Le charbon est isolé du réservoir métallique par une couche de 5 mm de téflon. Un tube hélicoïdal d'acier à l'intérieur du cylindre sert d'échangeur de chaleur. Nous y faisons circuler de l'eau pour refroidir le cylindre lors de l'adsorption et de l'air comme élément à réfrigérer lors de la désorption. Des éléments chauffants y ont également été placés afin de simuler une charge à réfrigérer.²⁵ Un régénérateur thermique (cylindre contenant des billes de cuivre de 0.7 mm de diamètre) permet de récupérer le froid du gaz sortant du réfrigérateur afin de pré-refroidir le gaz y entrant. Au total, une quinzaine de

²³ Contribution : design général du montage et du cycle à expérimenter, choix du système d'acquisition et des relais, design et fabrication du régénérateur de chaleur, soutien divers.

²⁴ Plus de détail sont disponibles dans le rapport suivant: M-A Richard, I. Ghosh, et R. Chahine, « Study of a Sorption Refrigeration Cycle », Rapport final préparé pour Ressources naturelles Canada, mars 2006.

²⁵ Ces éléments n'ont finalement pas été utilisés.

thermocouples sont disposés à l'intérieur du cylindre et un peu partout dans l'appareil (entrée/sortie, échangeur de chaleur, surface extérieure du cylindre, etc.). Des contrôleurs de débit fixent le débit massique de gaz entrant et sortant du cylindre. Plusieurs valves permettent de contrôler le cycle. Le système d'acquisition comprend deux cartes *National Instruments* (PCI 6229 M, PCI 4351) et le montage est contrôlé par Labview. La Figure 5.5 présente un schéma et des photos du cylindre. La Figure 5.6 présente un schéma et des photos du montage.

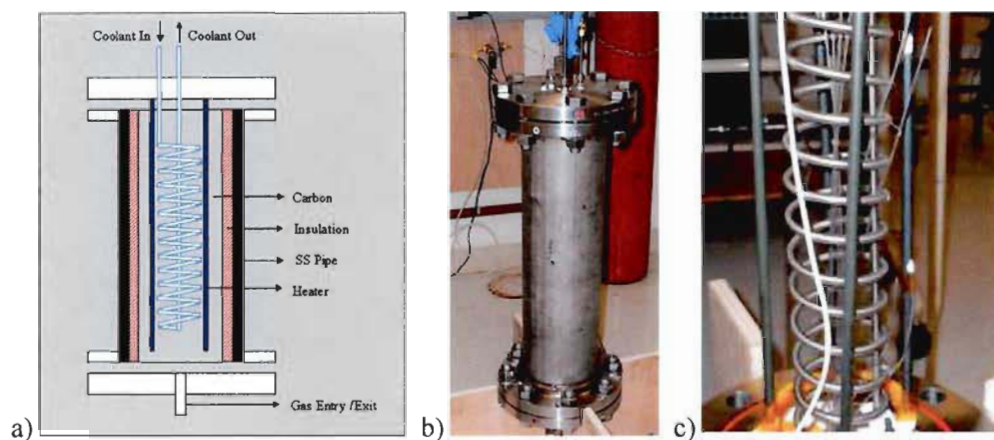
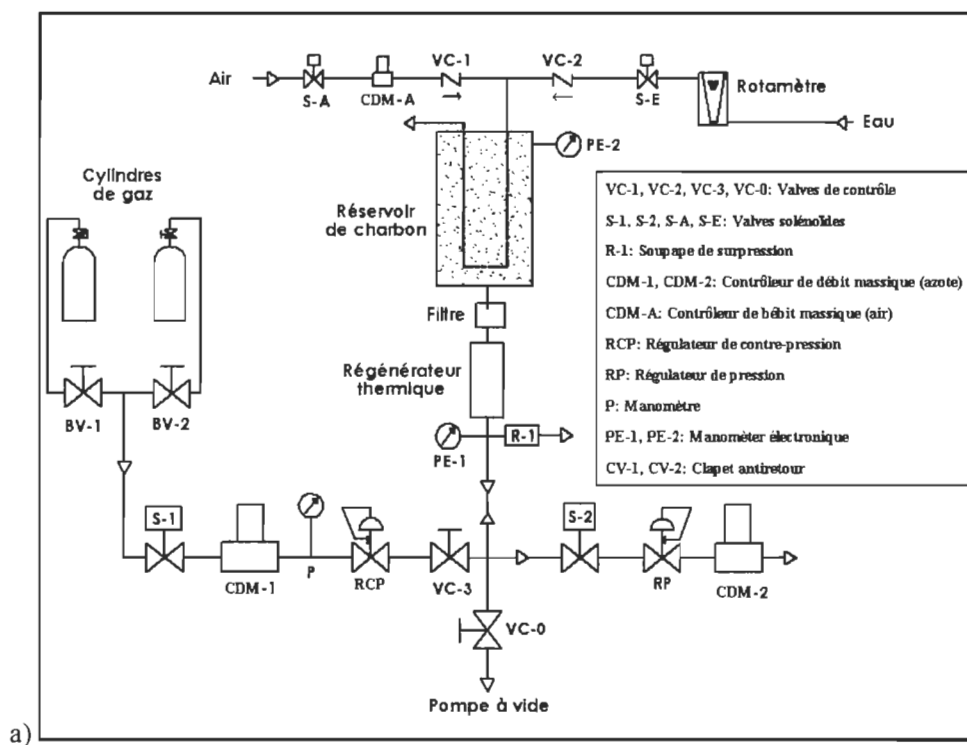


Figure 5.5 : Cylindre de charbon; schéma (a), vue du cylindre (b), vue de la bride supérieure, de l'échangeur de chaleur, des thermocouples et des éléments chauffants (c).



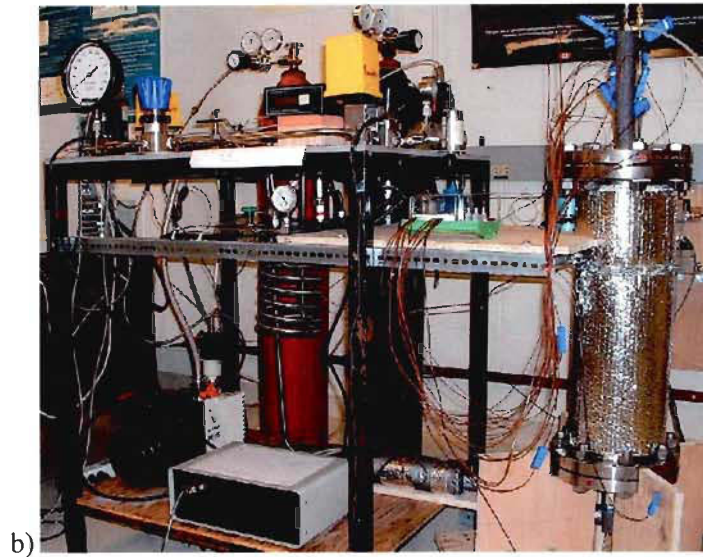


Figure 5.6 : Banc d'essai de réfrigération par ACM; schéma (a), photo (b).

Ce montage expérimental nous permet de reprendre le cycle de réfrigération. Nous fixons T_{max} , T_{min} , P_{max} , P_{min} , et un débit massique d'azote pour les étapes adiabatiques. Les quatre étapes sont les suivantes :

1. Adsorption adiabatique :

L'azote est comprimé dans le réservoir de charbon actif avec un débit massique fixe, entraînant l'augmentation de la pression et de la température jusqu'à ce qu'on atteigne T_{max} . Aucun fluide ne circule dans l'échangeur de chaleur.

2. Adsorption isotherme :

T_{max} ayant été atteint, nous faisons circuler de l'eau froide dans l'échangeur de chaleur afin d'évacuer la chaleur d'adsorption. L'énergie dégagée est calculée à partir de l'élévation de la température dans l'eau. Le débit d'azote est contrôlé de façon à ce que la température reste près de T_{max} . Nous passons à l'étape suivante lorsque P_{max} est atteint.

3. Désorption adiabatique :

L'azote est désorbé du réservoir de charbon actif avec un débit massique fixe jusqu'à ce qu'on atteigne T_{min} . Aucun fluide ne circule dans l'échangeur de chaleur.

3. Adsorption isotherme :

T_{min} ayant été atteint, nous faisons circuler de l'air sec dans l'échangeur de chaleur. La réfrigération est calculée à partir de la variation de température de l'air circulé. Le débit d'azote est contrôlé de façon à ce que la température reste près de T_{min} . Nous recommençons le cycle lorsque P_{min} est atteint.

Résultats expérimentaux et discussion

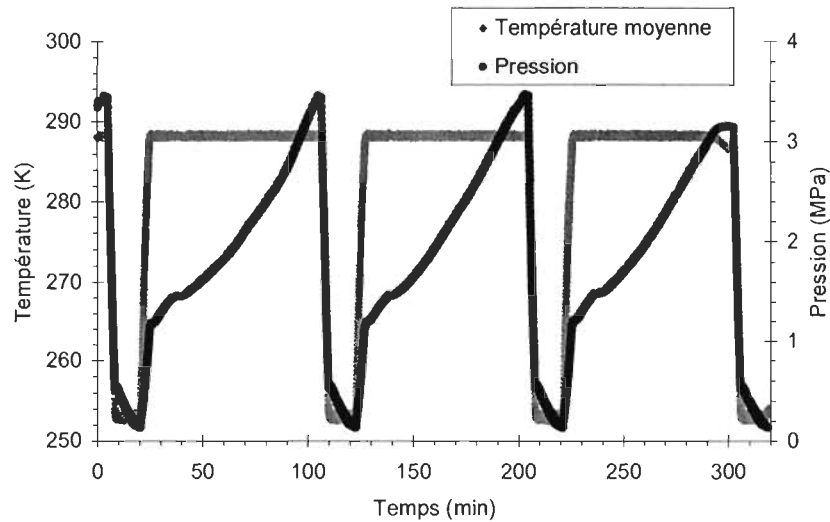
Avant de présenter les résultats d'un cycle de réfrigération, nous dégageons ici des observations générales sur le montage, qui reviennent d'un essai à l'autre. Ces éléments nous renseignent sur la faisabilité pratique d'un tel cycle et indiquent les éléments à optimiser en priorité.

- La désorption d'azote à partir de 3.4 MPa produit une chute maximale de température d'une cinquantaine de degrés, ce qui est près des valeurs obtenues dans les tests de désorption préliminaires (Czerny, 2005 : 63-72).
- Le charbon n'ayant pas une bonne conductivité thermique, la température varie de 5 à 10 degrés entre le centre du cylindre et le charbon situé près de la paroi intérieure. À moins qu'il soit possible d'améliorer la conductivité thermique de l'adsorbant, l'ajout d'une mousse métallique semble nécessaire afin de faciliter le transfert de chaleur. Les essais ont été faits en utilisant la moyenne de la température des thermocouples à l'intérieur du réservoir pour contrôler le cycle.
- Malgré une température de l'eau de 5 à 6 degrés sous T_{max} , le transfert de chaleur demeure faible. Afin de conserver une température à peu près constante lors des étapes isothermes, le débit d'azote a été abaissé à environ 13 L_{std}/min , soit environ 4 L_{std}/min par kilogramme de charbon.²⁶
- Le temps du cycle étant de l'ordre de l'heure, le transfert thermique avec le milieu ambiant est important. Le cylindre d'acier constitue une masse thermique parasite et subit une variation de température de l'ordre de 10 degrés pendant le cycle. On estime que plus de la moitié de la chaleur dégagée lors de l'adsorption est transmise au cylindre et au milieu ambiant plutôt qu'à l'eau de refroidissement. Similairement, la capacité de réfrigération est significativement réduite. Il faudrait mieux isoler le cylindre du milieu ambiant, mais surtout mieux isoler le charbon du cylindre qui le contient.

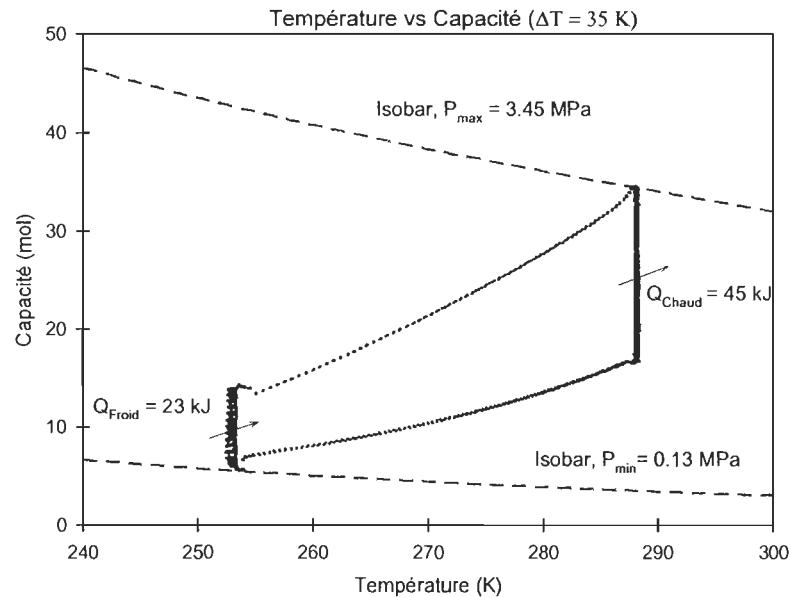
L'essai illustré dans la Figure 5.7 a été fait dans les conditions d'opération suivantes : $P_{max}=3.45$ MPa, $P_{min}=0.133$ MPa, $T_{min}=253$ K et $T_{max}=288$ K. Pour un cycle de ~100 minutes, ~23 kJ sont réfrigérés (refroidissement de l'air circulant dans l'échangeur), et ~45 kJ sont évacués par l'eau de refroidissement. Ces 23 kJ ne représentent que 20 % de ce qui a été calculé théoriquement pour un cycle. La puissance de réfrigération d'environ 1.2 W de réfrigération par kilogramme charbon. Le COP calculé à partir de cet essai est d'environ 0.1 (on considère que le gaz est comprimé par un compresseur isotherme idéal). Cela correspond à 1.4 % de l'idéal si le calcul est fait avec la

²⁶ La puissance de réfrigération théorique avait été calculée pour un débit de 30 L_{std}/min par kilogramme de charbon. Cette valeur n'est donc envisageable que si le transfert thermique est amélioré.

température moyenne du lit et 0.8 % lorsqu'on considère la température des sources chaudes et froides et de l'air).



a)



b)

Figure 5.7 : Cycle de réfrigération expérimental ($P_{\max}=3.45 \text{ MPa}$, $P_{\min}=0.13 \text{ MPa}$, $T_{\max}=288 \text{ K}$, $T_{\min}=253 \text{ K}$) ; température et pression (a); capacité et température (b).

Quoiqu'un cycle de réfrigération par adsorption soit réalisable, ses performances sont loin de ce qui est calculé en théorie. Deux obstacles majeurs nuisent tant à l'efficacité qu'à la puissance de réfrigération : le transfert de chaleur ainsi que l'effet de la masse thermique parasite du contenant. Une certaine optimisation est possible, mais la marche à monter est énorme. Enfin, s'il est intégré dans un cycle de liquéfaction de l'hydrogène, les problèmes liés aux fuites thermiques deviendront encore beaucoup plus importants, étant donné la température d'opération.

5.4 Cycle de liquéfaction de l'hydrogène

Conception de cycles de liquéfaction de l'hydrogène par ACM

L'objectif de ce projet est de concevoir un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle (moins de 1 tonne/jour d'hydrogène liquide) qui repose principalement sur l'adsorption avec compression mécanique (ACM). Nous ne pouvons pas utiliser la désorption pour liquéfier directement un gaz : il faut passer par des étapes de réfrigération pour refroidir un écoulement de gaz qui sera finalement en partie liquéfié par effet Joule-Thomson (expansion isenthalpique). Aussi, les cycles de liquéfaction de l'hydrogène par ACM que nous présenterons ne comportent pas de turbine. En fait, à petite échelle, on évite les turbines à hydrogène pour limiter le coût initial du système. De toute façon, les cycles de type Claude (avec turbine) ont déjà une bonne efficacité théorique, y ajouter de la réfrigération par adsorption ne pourra probablement pas les améliorer. Le cycle Linde-Hampson avec pré-refroidissement à l'azote liquide (L-H), illustré par la Figure 5.8, est donc le point de départ du design des cycles de liquéfaction par ACM. Le pré-refroidissement à l'azote liquide permet d'abaisser la température de l'hydrogène sous son point d'inversion. Le reste du refroidissement est produit par expansion isenthalpique dans une valve Joule Thomson (J-T). Seule une petite partie du gaz est alors liquéfiée. Le reste du gaz est utilisé pour pré-refroidir le gaz à être expansé.

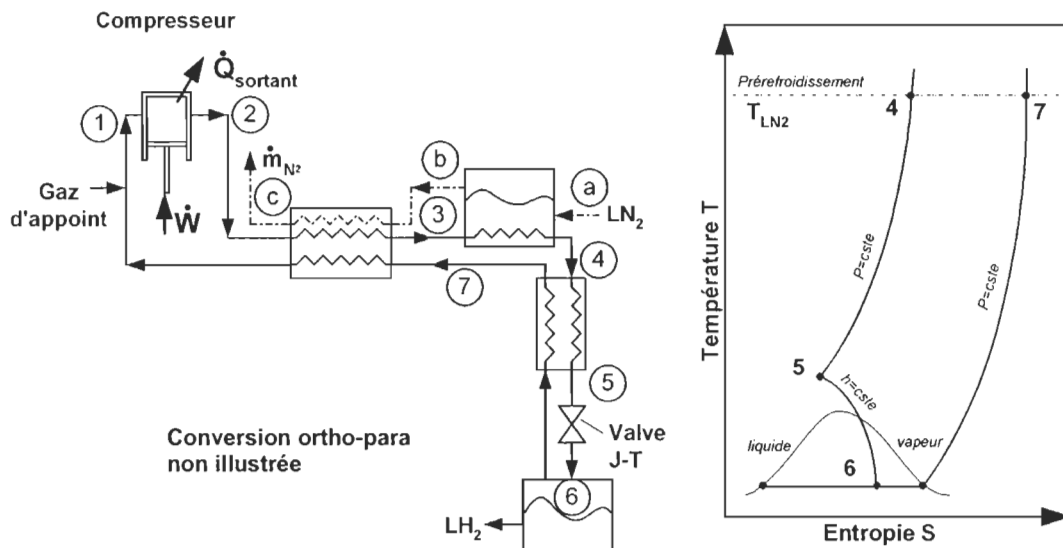


Figure 5.8 : Cycle Linde-Hampson avec pré-refroidissement à l'azote liquide

L'ajout des composantes liées à l'adsorption devrait être compensé par une efficacité significativement supérieure. En théorie, on pourrait ajouter l'adsorption dans le cycle de nombreuses façons. Cependant, pour en arriver à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène

potentiellement intéressant, nous avons respecté certaines contraintes. Nous utilisons une ou des étapes de réfrigération par ACM telles que décrites dans la section précédente. L'ajout de composantes doit être restreint pour limiter le coût en capital. Pour éviter d'ajouter des étages de compression, la pression maximale de l'hydrogène dans le circuit des lits d'adsorption concorde avec la pression du gaz qui passe par la valve J-T. Au niveau thermodynamique, l'ajout de l'adsorption doit permettre de dégager davantage de chaleur directement à une source chaude (azote liquide ou milieu ambiant). Tout le froid « produit » par la valve J-T du cycle L-H est déjà utilisé, soit pour liquéfier le gaz, soit pour pré-refroidir le gaz haute pression : il serait nuisible d'en utiliser une partie pour refroidir un lit d'adsorption.

Cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM

Le premier cycle développé est le *cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM*. Dans ce cycle, un étage de réfrigération par adsorption (5-6) agit comme étape supplémentaire de pré-refroidissement par rapport au cycle L-H. La chaleur d'adsorption de cet étage est évacuée à l'azote liquide. Le schéma du cycle est présenté dans la Figure 5.9. L'hydrogène est comprimé de façon isotherme (1-2), pré-refroidi par échangeur de chaleur (2-3) puis par un bain d'azote liquide (3-4). Une partie de l'écoulement est détournée pour faire fonctionner les lits de réfrigération par ACM. L'écoulement principal est pré-refroidi dans un échangeur de chaleur, puis par un lit qui est à l'étape de désorption isotherme (5-6). Il est encore pré-refroidi (6-7) avant de passer par la valve J-T (7-8) où il y a expansion isenthalpique. Dans la Figure 5.9, des régénérateurs thermiques ont été ajoutés à l'entrée des lits d'adsorption pour emmagasiner la chaleur sensible du gaz désorbé et pré-refroidir le gaz entrant. Toutefois, ils produiront une perte de pression et, comme le pré-refroidissement qu'ils procurent est de l'ordre de 10 % de la chaleur d'adsorption pour une plage de températures 80-55 K, ils peuvent en pratique s'avérer nuisibles.



La réfrigération produite par un seul étage de lits d'adsorption ne couvre qu'une plage de 15 à 25 K. Nous pourrions utiliser deux étages d'adsorption en cascade pour abaisser davantage la température de l'écoulement principal. Ce nouveau cycle est illustré dans la Figure 5.10. Comme une plus grande part de la réfrigération sera produite par l'adsorption, nous l'avons appelé *Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM*. Après l'étape de pré-refroidissement à l'azote liquide (4), une partie de l'hydrogène est détournée de l'écoulement principal pour être utilisée dans les lits d'adsorbant. La ligne principale sera pré-refroidie en passant par différents étages de lits de charbon actif (5-6, 6-7) puis sera liquéfiée en passant par une valve J-T (7-8). La chaleur d'adsorption des lits du premier étage (1A et 1B) pourra être transmise à de l'azote liquide. La chaleur d'adsorption des lits du second étage (2A et 2B) devra, quant à elle, être transmise en cascade aux lits du premier étage. On pourra ajouter, s'il est nécessaire, d'autres étages d'adsorption. La température maximale des lits du deuxième étage étant inférieure à la température de l'azote liquide, il devient plus intéressant d'y mettre des régénérateurs de chaleur.

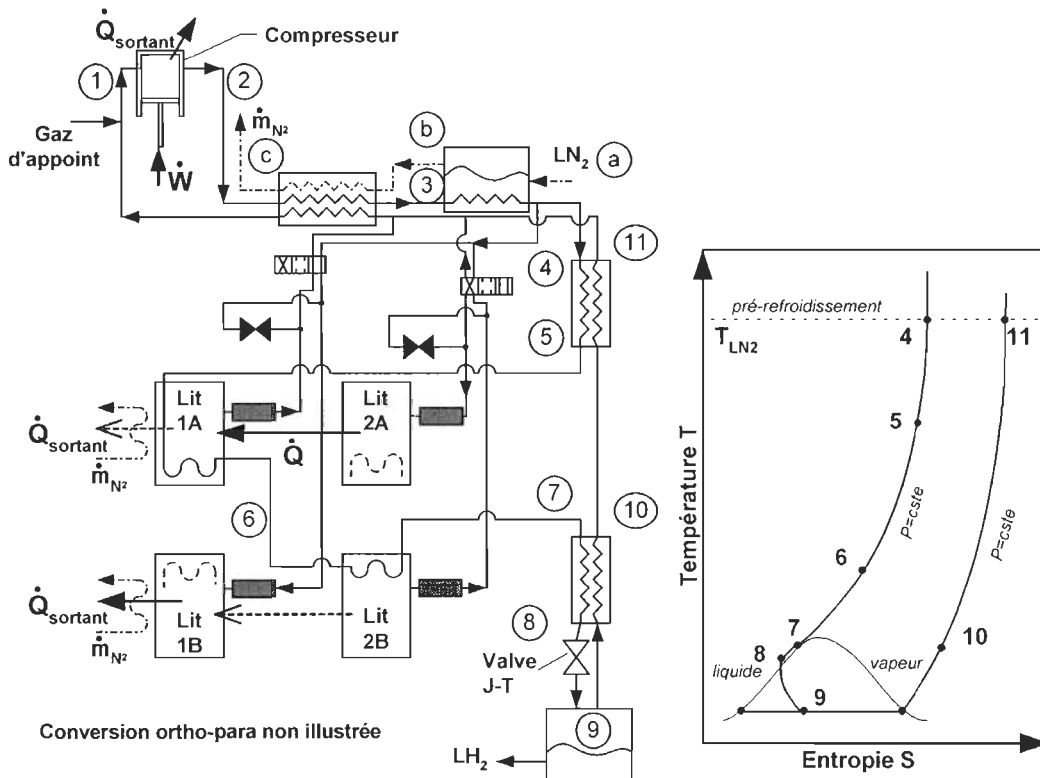


Figure 5.10 : Cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM

Méthode d'évaluation des cycles

L'objectif de cette étude est de déterminer la faisabilité d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption. Bien entendu, le développement et l'évaluation complète d'un nouveau cycle de liquéfaction de l'hydrogène constituent un travail de longue haleine. Pour obtenir des résultats réalistes, les principales composantes devraient être testées et optimisées. Comme l'investissement initial est un élément important dans le calcul du prix de l'hydrogène liquide, le coût de chacune des pièces devrait être également étudié. Même si tout cela est fait, baser l'analyse sur un design spécifique des composantes a le désavantage de ne pas cerner le potentiel maximal de la technologie. Avant de nous engager dans un tel projet, nous analysons ici de façon idéalisée les deux cycles que nous avons développés. Cela nous permettra d'évaluer s'il est justifié de poursuivre le développement de cette technologie.

Pour avoir une base de comparaison, nous avons évalué l'efficacité de deux cycles de liquéfaction « conventionnels » utilisés dans les systèmes à petite échelle. D'abord, celle du cycle L-H avec pré-refroidissement à l'azote liquide déjà présenté dans la Figure 5.8. Quoique peu efficace, sa simplicité rendrait ce cycle attrayant pour un système à petite échelle (Barron, 1985 : 93-97).

Nous avons aussi évalué un cycle de liquéfaction d'hydrogène avec pré-refroidissement à l'hélium. Ce type de liquéfacteur est disponible commercialement pour la petite échelle (Air liquide, 2008; Linde, 2008). L'hélium est refroidi en passant par une turbine pour ensuite pré-refroidir un écoulement d'hydrogène. Ce refroidissement additionnel augmente le pourcentage d'hydrogène qui sera liquéfié en passant dans la valve J-T et, par conséquent, améliore l'efficacité du cycle. La détente dans une turbine est plus efficace que la détente dans une valve J-T en raison de la quantité d'énergie additionnelle retirée de l'écoulement et redonnée sous forme de travail. Un tel cycle est illustré dans la Figure 5.11 et dans l'Appendice D. Les pressions utilisées dans ces cycles sont relativement basses. Pour notre évaluation, nous avons considéré une pression de 2 MPa pour les circuits d'hélium et d'hydrogène.

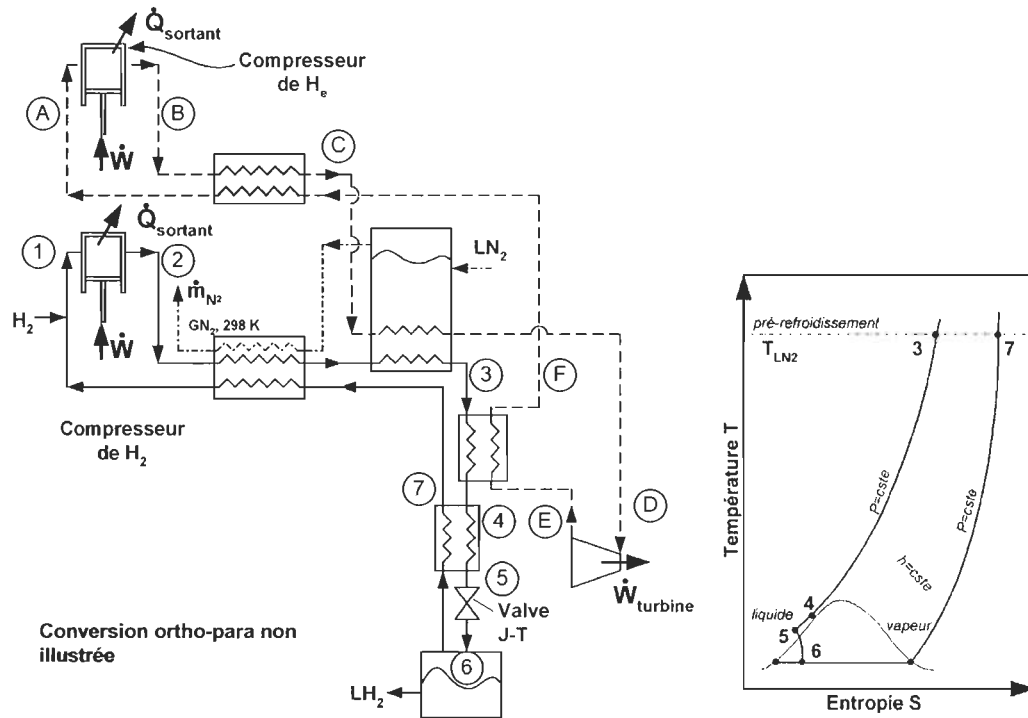


Figure 5.11 : Cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec réfrigération à l'hélium

Nous avons calculé l'efficacité des deux cycles de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption et l'avons comparé à celle des deux cycles de liquéfaction conventionnels. Dans tous les cas, nous avons fait l'hypothèse que les composants étaient idéales. Nous n'avons pas considéré la ou les étapes de transition d'ortho à para hydrogène. Nous considérons que l'azote liquide a été produit par le cycle de Claude avec une efficacité de 90 % de l'idéal et un coût en énergie de 853 kJ/kg

(composantes idéales²⁷). Généralement l'efficacité théorique d'un cycle est calculée à partir de la première loi de la thermodynamique en utilisant les propriétés thermodynamiques des points où la pression et la température sont données (*i.e.* avant et après le compresseur, après le pré-refroidissement à l'azote liquide, après l'étape de liquéfaction...) (Barron, 1985). L'efficacité ($FOM_{\text{liquéfaction}}$) est obtenue en divisant l'énergie nécessaire à la liquéfaction d'un kilogramme d'hydrogène par 12019 KJ/kg, soit l'énergie théorique de liquéfaction de l'hydrogène normal (sans transition ortho-opara). Le détail du calcul de l'efficacité pour des cycles est disponible dans l'Appendice E. Tel qu'illustré dans la Figure 2.1, pour le calcul de l'efficacité des cycles de liquéfaction par adsorption, nous avons « isolé » les lits du reste du système. L'énergie nécessaire pour opérer les lits est ajoutée par la suite. Du point de vue thermodynamique, l'interaction de ces lits avec le système peut être divisée en quatre éléments : la réfrigération pendant la désorption (Q_{Froid}), la chaleur dégagée dans le lit pendant l'adsorption ($Q_{\text{Chaud,ads}}$), le travail de compression (W_{Comp}) de l'hydrogène servant à faire fonctionner les lits et, finalement, la chaleur dégagée lors de cette compression ($Q_{\text{Chaud,Comp}}$).

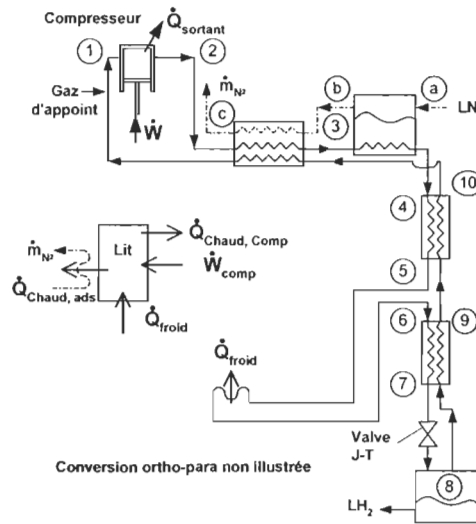


Figure 5.12 : Calcul de l'efficacité du cycle de liquéfaction de H_2 avec pré-refroidissement par ACM

Le coefficient de performance (COP) lie la puissance de réfrigération à la puissance de compression et, par le fait même à la puissance thermique dégagée totale :

²⁷ Notez qu'en pratique, le FOM de liquéfaction de l'azote est davantage de l'ordre de 30%. Dans ces calculs, nous avons utilisé la valeur pour des composantes idéales afin d'être cohérent avec nos hypothèses pour le système de liquéfaction d'hydrogène.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{W}_{Compression}} = \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{Q}_{Chaud,Comp} + \dot{Q}_{Chaud,Ads} - \dot{Q}_{Froid}}$$

Le COP d'un cycle peut être calculé à partir du COP d'un cycle idéal (Carnot), qui ne dépend que des températures en jeu, et de l'efficacité du cycle (FOM) :

$$COP_{réfrigération} = COP_{Carnot} * FOM_{réfrigération}$$

Nous avons déjà calculé l'efficacité des cycles de réfrigération par adsorption avec compression mécanique et nous avons présenté les résultats dans le Tableau 5-2. Par contre, à la différence des cycles de réfrigération calculés sur la base d'une plage de 15 à 25 K à partir de la température de l'azote liquide, le travail de compression dans les cycles de liquéfaction de l'hydrogène par adsorption est fourni par un compresseur à la température ambiante. Par exemple, à 80 K, le travail pour comprimer un gaz et la chaleur dégagée lors de la compression isotherme ne sont pas les mêmes qu'à 300 K. Cela a été pris en compte dans les calculs. À partir de la puissance à réfrigérer et du FOM du cycle de réfrigération, nous pouvons calculer la quantité d'azote liquide et la puissance de compression nécessaires au fonctionnement des lits d'adsorption.

- La puissance de réfrigération nécessaire, \dot{Q}_{Froid} , est calculée à partir de l'abaissement de température souhaité (par exemple, faire passer l'hydrogène de 77 K à 55 K) ainsi que le débit et la pression de l'hydrogène dans le circuit principal.
- La puissance thermique évacuée du lit, $\dot{Q}_{Chaud,ads}$, est dans le cas idéal environ 1.15 fois la puissance de réfrigération ($\dot{Q}_{Chaud,ads} \approx 1.15 * \dot{Q}_{Froid}$). Cette valeur a été obtenue à partir des simulations de cycles de réfrigération de l'hydrogène et varie légèrement d'un cas à l'autre. $\dot{Q}_{Chaud,ads}$ est directement transmis à de l'azote liquide où à un autre étage de lit d'adsorption.
- La puissance de compression pour les lits d'adsorption à la température ambiante (T_{amb}) est la somme de la puissance de compression à 80 K (ou à T_{max} du lit) et de la puissance théorique nécessaire pour évacuer à T_{amb} la chaleur dégagée lors d'une compression isotherme à 80K.²⁸

$$\dot{W}_{Comp,300K} = \dot{W}_{Comp,80K} + \dot{Q}_{Chaud,Comp,80K} * \frac{T_{amb} - 80 K}{80 K}$$

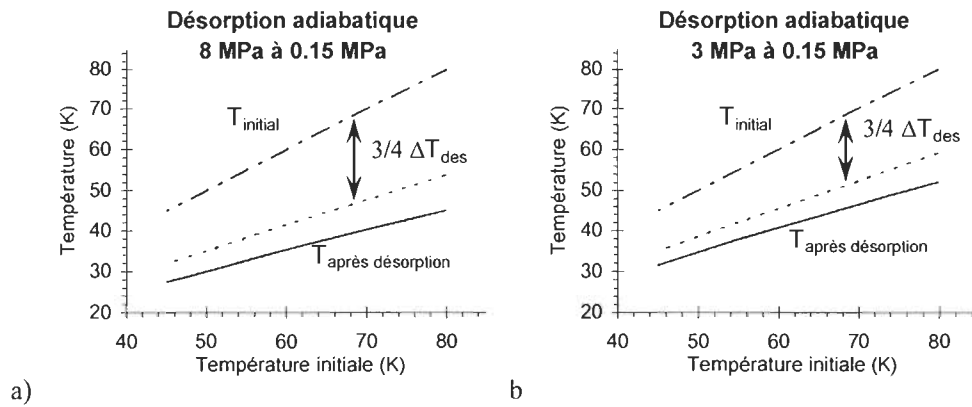
où

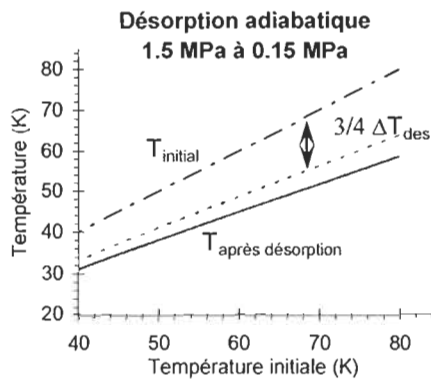
²⁸ 80 K n'est qu'un exemple. En fait, il s'agit de la température à laquelle le lit évacue sa chaleur.

$$\dot{W}_{Comp,80K} = \frac{\dot{Q}_{Froid}}{COP_{réfrigération}} \text{ et } \dot{Q}_{ChaudComp,80K} = \dot{W}_{Comp,80K} + \dot{Q}_{Froid} - \dot{Q}_{Chaudads}$$

Dans le cas où il y aurait plusieurs étages de lits d'adsorption, la puissance thermique dégagée du second étage, $\dot{Q}_{Chaudads2}$, sera additionnée à la charge à réfrigérer du premier étage de lits. La puissance de compression et le débit d'azote liquide consommée pour les lits s'ajoutent à ce qui a été calculé pour le circuit principal d'hydrogène. Le détail des calculs d'efficacité des cycles de liquéfaction d'hydrogène est présenté dans l'Appendice E. La masse de charbon nécessaire au fonctionnement du système peut être estimée à partir de \dot{Q}_{Froid} et de la réfrigération spécifique présentée dans le Tableau 5-1.

Nous avons évalué des systèmes fonctionnant à une pression de 1.5, 3 et 8 MPa. La plage de températures à laquelle les lits opèrent a été fixée à environ 75 % de la plage maximale possible afin de laisser une marge pour l'étape de désorption isotherme où il y a réfrigération. La Figure 5.13 présente ces plages de températures et le Tableau 5-3, celles choisies pour l'évaluation. Notez que nous avons aussi évalué le cas où l'on a besoin d'un différentiel de température de 2 K entre le lit et le fluide qui assure le transfert thermique. Cette valeur est très optimiste mais affecte déjà l'efficacité du cycle de réfrigération. Comme nos bases de comparaison « conventionnelles » ne comportent pas ce genre d'inefficacité, nous avons jugé qu'il était intéressant d'en évaluer l'impact.





c)

Figure 5.13 : Chute de température dans les lits d'adsorption

Tableau 5-3 : Plage d'opération des lits d'adsorption pour la liquéfaction de H_2

Pression d'hydrogène	Transfert thermique idéal		2 K pour assurer transfert thermique	
	1 ^{er} étage	2 ^e étage (s'il y a lieu)	1 ^{er} étage	2 ^e étage (s'il y a lieu)
1.5 – 0.15 MPa	77-52	52-36	79-54	58-40
3 – 0.15 MPa	77-57	57-44	79-59	63-47
8 – 0.15 MPa	77-62	62-50	79-64	68-55

Résultats de la comparaison des cycles de liquéfaction

L'évaluation du cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM (cycle avec un seul étage de lits) est présentée dans la Figure 5.14 pour 8, 3 et 1.5 MPa. Malgré une efficacité de réfrigération de l'ordre de seulement 23 %, l'ajout des lits d'adsorption permet d'améliorer l'efficacité du cycle L-H (pour le cas à 8 MPa). Cela paraît surprenant, mais les lits d'adsorption assurent un supplément de réfrigération à l'hydrogène et dégagent leur chaleur à de l'azote qui, lui, a été liquéfié avec une efficacité de 90 % (cycle Claude idéalisé). Toutefois, l'efficacité maximale théorique du cycle de liquéfaction par ACM, 43 %, reste bien inférieure à celle du cycle de liquéfaction avec pré-refroidissement à l'hélium, qui est d'environ 68 %.

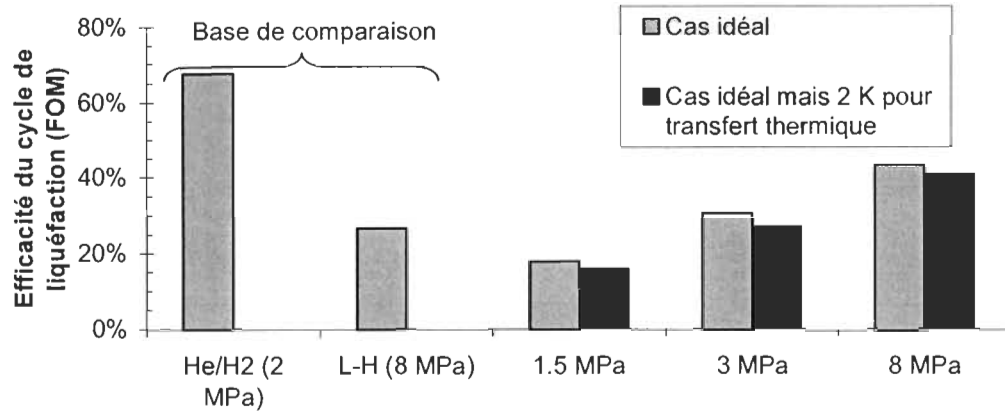


Figure 5.14 : FOM du cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement par ACM (un seul étage d'adsorption)

L'ajout du second étage de lit permet d'augmenter légèrement l'efficacité théorique de liquéfaction pour les pressions inférieures à 8 MPa. L'efficacité théorique estimée du cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM est présentée dans la Figure 5.15. Cela ne suffit pas pour rendre le cycle compétitif par rapport au cycle avec refroidissement à l'hélium.

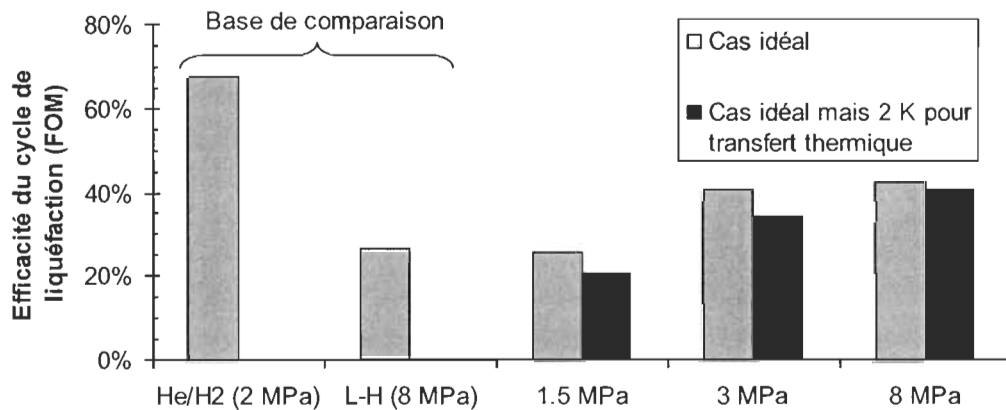


Figure 5.15 : FOM du cycle de liquéfaction de l'hydrogène par ACM (deux étages d'adsorption)

La quantité de charbon nécessaire est présentée dans le Tableau 5-4. Elle est estimée en se basant sur la puissance de réfrigération décrite dans le Tableau 5-1 (débit d'hydrogène de 30 L_{std}/min pour un kilogramme d'adsorbant). À 270 kg/m^3 , une masse de 800 kg équivaut à un volume de 3 m^3 de charbon. Notez qu'il s'agit de la masse calculée pour un système idéal, il ne serait pas surprenant que la quantité nécessaire pour un système réel soit de deux à trois fois supérieure. Comme les réservoirs devront supporter la pression du système, même si le charbon est peu

dispendieux, l'ajout de réservoirs de charbon aura un impact non négligeable sur les coûts du système.

Tableau 5-4 : Masse de charbon pour liquéfier 1 t/jour de H₂

Masse de charbon nécessaire pour liquéfier 1 t/jour de H ₂ (système idéal) (kg)				
Pression d'hydrogène	1 étage d'adsorption		2 étages d'adsorption	
	Transfert thermique idéal	Différence de 2 K entre les lits	Transfert thermique idéal	Différence de 2 K entre les lits
1.5 MPa	350	250	1200	900
3 MPa	600	500	1650	1600
8 MPa	900	750	1750	1700

L'analyse sommaire de l'efficacité des cycles de liquéfaction avec ACM montre que, même si le cycle est idéalisé, l'efficacité estimée n'est pas suffisante pour justifier le développement de cette technologie. De plus, à cause de sa nature transitoire et du transfert thermique, le cycle de réfrigération par adsorption sera probablement beaucoup moins efficace en pratique qu'en théorie. Les cycles conventionnels seront, en pratique, eux aussi moins efficaces. Pour une capacité d'une tonne d'hydrogène par jour, un liquéfacteur d'hydrogène avec réfrigération à l'hélium de la compagnie Air liquide consomme 510 L/h de LN₂ et une puissance électrique de 550 kW (Air Liquide, 2008). En considérant une efficacité de liquéfaction de 30 % de l'idéal pour l'azote liquide, l'efficacité de liquéfaction de l'hydrogène est tout de même d'environ 20 % de l'idéal et la consommation d'énergie est de 20 kWh/kg.

5.5 Conclusion

Nous avons développé un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption avec compression mécanique (ACM) et en avons évalué la faisabilité. L'objectif était d'augmenter sensiblement l'efficacité des systèmes de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle (moins d'une tonne/jour) et ce, sans augmenter l'investissement initial (coûts en capital). Contrairement au concept habituel de réfrigération par adsorption, dans la réfrigération par ACM, on conserve le compresseur mécanique et on utilise le phénomène endothermique de la désorption comme principal mécanisme de refroidissement. C'est un concept rarement étudié qui n'a jamais été envisagé pour la liquéfaction d'un gaz. Nous avons adapté le cycle de réfrigération par ACM pour qu'il puisse être ajouté à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène. La simulation de ce cycle de réfrigération nous montre que, même idéalisé, sa réfrigération spécifique est assez faible. Aussi, pour une plage de 15 à 25 K à partir de l'azote liquide, l'efficacité théorique maximale d'un cycle de réfrigération est d'environ 20 à 30 % de l'idéal. Nous avons pu réaliser ce cycle

expérimentalement avec le couple azote/charbon actif. Le faible transfert thermique et la masse thermique parasite du contenant abaissent considérablement l'efficacité (jusqu'à moins de 1 % de l'idéal). Nous avons développé des cycles de liquéfaction de l'hydrogène basés sur l'ACM. L'analyse sommaire de ces cycles montre que, même si le cycle est idéalisé, ils ne sont pas compétitifs par rapport au cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec réfrigération à l'hélium. La liquéfaction de l'hydrogène par ACM ne rencontre pas les exigences fixées au départ et ses performances ne justifient pas de développer davantage cette technologie.

Chapitre 6

Conclusion générale et travaux futurs

Nos travaux sur l'adsorption s'inscrivent dans le cadre des recherches visant à augmenter l'efficacité du stockage de l'hydrogène à bord des véhicules pour rendre la technologie des piles à combustible compétitive par rapport à celle des moteurs à combustion de pétrole. La physisorption de l'hydrogène à la surface d'un solide microporeux est réversible, facilement cyclable tout en ayant une cinétique favorable, et ce, à une faible pression et dans un matériau intrinsèquement sécuritaire. Toutefois, l'adsorption de l'hydrogène ne devient importante qu'à des températures cryogéniques. Nous avons donc évalué les performances d'un système de stockage de l'hydrogène basé sur la physisorption de l'hydrogène sur un charbon actif. Aussi comme la chaleur d'adsorption de l'hydrogène sur le charbon actif est d'environ quatre fois supérieure à son enthalpie de vaporisation, nous avons étudié la possibilité d'utiliser l'adsorption afin d'améliorer l'efficacité d'un cycle de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle. Du point de vue adsorption, ces deux applications ont une particularité par rapport à ce qui est présenté dans la littérature : la plage d'opération. Nous avons affaire à des plages très étendues de températures et de hautes pressions dans la région supercritique du gaz. Nous avons donc débuté la dissertation par nos travaux sur la modélisation de l'adsorption et la thermodynamique de l'adsorption qui ont servi à l'étude de ces deux applications. Nous reprenons ici les conclusions déjà présentées à la fin de chacun des chapitres.

6.1 Modélisation de l'adsorption

La représentation par un modèle semi-empirique de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la température et de la pression est un outil utile pour déterminer la masse de gaz adsorbée dans un système mais également pour calculer les effets thermiques liés à l'adsorption. La représentativité du modèle est donc critique pour la simulation d'un système adsorbant/adsorbat. Aussi, ce modèle ne devrait comporter qu'une seule série de paramètres de régression pour toute la plage étudiée de températures et de pressions. Enfin, les paramètres du modèle devraient idéalement conserver un sens physique. La densité du gaz dans la plage étudiée est suffisamment élevée pour que l'adsorption dite « en excès » diffère de l'absorption dite « absolue ». Nous avons donc dû déterminer le volume de la phase adsorbée (V_a) pour convertir les données expérimentales, exprimées en adsorption en excès, en données d'adsorption absolues représentées par un modèle. Comme il n'existe pas de méthodes de mesure directe du volume de la phase adsorbée ou de sa

densité, nous l'avons déterminée par régression lors de la détermination des paramètres du modèle. Le volume, considéré comme une approximation de l'espace dans lequel agit le champ de potentiel du solide, reste invariant dans toute la plage de données. Cela simplifie l'utilisation du modèle mais surtout cela reste cohérent avec les hypothèses faites lors du calcul des propriétés thermodynamiques de l'adsorbat. Nous nous sommes basés sur le modèle Dubinin-Astakhov (D-A), spécialement conçu pour décrire le remplissage des pores d'un adsorbant microporeux par un gaz sous-critique. Dans ce modèle, le degré de remplissage des micropores est donné par une fonction du travail molaire différentiel maximal (A , différence entre l'énergie libre de Gibbs d'un point de référence à la pression de saturation et de celle du gaz à la pression d'équilibre; correspond au travail nécessaire à la compression isotherme d'une pression à l'autre). Dans la région supercritique du gaz, on utilise généralement une équation empirique au lieu de la pression de saturation. Par régression avec des données expérimentales d'adsorption d'hydrogène, d'azote et de méthane sur des charbons actifs, nous avons étudié différentes façons de traiter les paramètres du modèle D-A. Les méthodes existantes ne permettent pas de bien représenter l'adsorption sur toute notre plage de températures et de pressions avec une seule série de paramètres. Les meilleurs résultats ont été trouvés lorsque nous avons défini une contribution énergétique (α) et entropique (βT) à l'énergie libre caractéristique, le paramètre ε du modèle D-A. L'adsorption limite n_{max} et la pression de référence P_0 ont été directement traitées comme des paramètres de régression. Avec cinq paramètres de régression (incluant le V_a), le modèle que nous avons développé permet de très bien représenter l'adsorption sur une large plage de pressions et de températures supercritiques avec une incertitude de l'ordre de l'incertitude expérimentale. Il est suffisamment simple et ses paramètres conservent un certain sens physique. Cela remplit en soi les objectifs que nous nous étions fixés. De plus, le modèle est très intéressant pour la caractérisation de l'adsorption car on peut déterminer ses paramètres en n'utilisant que deux isothermes éloignées, par exemple, 77 K et 298K pour l'hydrogène, tout en conservant une bonne précision sur toute la plage de températures. Non seulement ce modèle permet de réduire considérablement le nombre de points expérimentaux nécessaires, mais il permet aussi de prendre la mesure à deux températures facilement accessibles : l'azote liquide et la température ambiante. Nous avons également remarqué que le modèle paramétré pour l'hydrogène avec des isothermes allant jusqu'à 6 MPa a pu être extrapolé en pression et a bien représenté des données expérimentales jusqu'à 23 MPa. Enfin, il a également été utilisé avec succès pour l'adsorption de l'hydrogène sur différents échantillons de MOF.

Travaux futurs

En raison des bons résultats obtenus avec ce modèle, il serait intéressant d'analyser plus en profondeur chacun de ses paramètres afin de lui donner une valeur plus prédictive. Modéliser l'adsorption de plusieurs gaz avec le même charbon, et vice-versa, pourrait nous fournir davantage d'information quant au caractère physique des paramètres. Comme il est possible de calculer le volume des cages des MOF à l'aide de logiciels, l'analyse de V_a pourrait également être approfondie. Ajoutons que nous avons abordé le problème de la modélisation de l'adsorption par la loupe de l'ingénierie. Dans d'autres travaux, on simule numériquement l'adsorption d'un point de vue plus fondamental. Il serait intéressant d'étudier plus en profondeur les deux échelles du problème afin de nous assurer qu'elles soient totalement cohérentes. Ceci pourrait contribuer à créer un modèle alliant la capacité des modèles empiriques à fournir une expression simple pour calculer l'adsorption mais également une partie des avantages des modèles plus théoriques qui se basent sur les propriétés intrinsèques des matériaux et des gaz. On pourrait peut-être éventuellement tenter de recréer des isothermes d'adsorption à partir du volume des cages du MOF, de la nature de l'adsorbable et de celle des éléments qui composent l'adsorbant. Cela permettrait d'accélérer la sélection et le développement des adsorbants en fournissant une idée des isothermes d'adsorption qu'il est susceptible de permettre et des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée. Malgré le potentiel lié à ce genre de travaux, il demeure toutefois important de rester prudent lorsqu'il est questions d'interpréter physiquement des paramètres obtenus empiriquement et éviter de tomber dans une sur-analyse.

6.2 Thermodynamique de l'adsorption

Pour simuler les phénomènes thermiques liés à l'adsorption, nous devons trouver une expression pour l'énergie interne de la phase adsorbée à partir du modèle d'adsorption. On utilise habituellement la chaleur isostérique d'adsorption en faisant l'hypothèse que le volume de la phase adsorbée est négligeable et que le gaz se comporte comme un gaz parfait. Comme nous traitons de larges plages de température et de pression, nous avons plutôt déterminé la valeur des propriétés thermodynamiques de la phase adsorbée en nous servant de la thermodynamique des solutions sans négliger le volume d'adsorption. Nous avons, entre autres, trouvé l'énergie interne, l'entropie, l'énergie différentielle d'adsorption et une quantité proche de la chaleur isostérique d'adsorption, $-\Delta\bar{h}_a^0$. Cette dernière est fonction uniquement de la quantité de gaz adsorbée et diminue sensiblement à mesure que les pores se remplissent. Ceci peut être expliqué physiquement par l'hétérogénéité des sites d'adsorption. Nous avons ensuite présenté les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un système d'adsorption et nous avons

validé notre démarche en comparant le résultat de simulations à des tests d'adsorption et de désorption.

En observant les expressions pour l'entropie et l'énergie interne de la phase adsorbée, nous avons confirmé que α était une contribution enthalpique (ou énergétique) et que β était une contribution entropique à l'énergie libre caractéristique du modèle. La remise en cause de l'invariance en température de la fonction A (travail molaire différentiel maximal) dans le modèle D-A n'est pas qu'un artifice empirique : elle est justifiée d'un point de vue thermodynamique. En reprenant le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption, nous avons montré que cette quantité réfère à l'énergie interne de la phase adsorbée plutôt qu'à son enthalpie et qu'elle est trouvée en considérant un volume d'adsorption constant. Nous avons également fait le lien entre une chaleur isostérique d'adsorption définie en utilisant la fugacité ($-\Delta\bar{h}_a^0$) et celle définie en utilisant la pression ($-\Delta\bar{h}_a$). Ces observations apportent un éclairage nouveau sur la chaleur d'adsorption, la façon de l'interpréter et les hypothèses à poser pour la calculer. Pour être cohérent avec la thermodynamique, on devrait idéalement considérer le volume d'adsorption comme étant invariant.

Travaux futurs

Les équations de conservations de la masse et de l'énergie présentées étaient pour un système représenté par un seul élément de volume. Cela était suffisant pour le genre d'études que nous avons fait sur le stockage et la liquéfaction de l'hydrogène. Lorsqu'on voudra simuler avec plus de précision un système, nous devons prendre en considération le transfert thermique par conduction et représenter le flux de gaz. On pourra également utiliser l'équation de conservation de la quantité de mouvement. On devra, par exemple, déterminer le coefficient de transfert de chaleur, les coefficients pour les pertes de pression, etc. Selon la température et la pression d'opération, certains termes de l'équation 3.22 et 3.23 pourront être simplifiés en utilisant la loi des gaz parfaits. Il sera plus facile de comparer les simulations d'un modèle 3-D ou 2-D axisymétrique avec des tests d'adsorption expérimentaux. Dans nos travaux, la cinétique d'adsorption n'a été abordée que superficiellement. Il serait bon d'étudier la cinétique d'adsorption expérimentalement et d'évaluer son impact et la façon de calculer le coefficient de transfert de masse (*Linear Driving Force mass transfer coefficient*). La poursuite de ces travaux est nécessaire pour faire, par exemple, la conception détaillée des réservoirs de stockage de gaz par adsorption et des systèmes d'échanges thermiques pour évacuer la chaleur d'adsorption.

6.3 Stockage de l'hydrogène par physisorption

Comme première application, nous avons étudié la performance d'un réservoir de stockage d'hydrogène par adsorption de 150 L sur une plage de températures de 60 à 298 K et à des pressions allant jusqu'à 35 MPa. Ces travaux ont été faits en collaboration avec la compagnie *Toyota Motor Corporation* dans le cadre des ses activités de recherche sur le développement d'un véhicule propulsé à l'hydrogène. La cible, moins restrictive que celle du DOE, est de 5 kg d'hydrogène stocké dans 150 L. L'adsorbant étudié est le Maxsorb MSC-30™, un charbon actif disponible commercialement ayant une grande surface spécifique ($\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$). Le temps de remplissage a été fixé à 5 minutes, le débit de décharge à $1200 \text{ L}_{\text{std}}/\text{min}$ et la pression minimale à 0.25 MPa.

La capacité nette de stockage du réservoir a été calculée en prenant en compte la quantité résiduelle d'hydrogène à 25 MPa. Chauffer le réservoir jusqu'à 200 K permet de réduire cette quantité résiduelle à une quantité négligeable. Ainsi, le système rencontre la cible de stockage à des pressions de 7.8, 15.2 et 29 MPa pour des températures respectivement de 80, 114 et 172 K. Nous avons analysé les performances thermiques d'un système de stockage de l'hydrogène de façon globale, sans nous attarder à un design particulier. Cette étude se situe en amont du design spécifique du système et a pour but d'estimer les performances et d'évaluer la faisabilité d'un tel système. Cela et le fait d'étendre l'analyse aux températures cryogéniques nous distinguent des autres travaux généralement publiés sur ce sujet. La simulation des phénomènes thermiques nous a permis d'analyser le refroidissement nécessaire lors du remplissage, le chauffage lors de la décharge et le temps de dormance. À cause de la chaleur d'adsorption et du fait que la capacité de stockage diminue lorsqu'on s'approche de la température ambiante, un simple pré-refroidissement de l'hydrogène à l'azote liquide lors du remplissage n'est pas suffisant pour être en mesure de stocker 5 kg d'hydrogène sous 35 MPa. À la limite, remplir le réservoir directement avec de l'hydrogène liquide pourrait être suffisant. Idéalement, il faudrait pré-refroidir l'hydrogène, pré-refroidir le réservoir de charbon et évacuer la chaleur d'adsorption tout au long du remplissage. De 8.5 à 15.5 kilogrammes d'azote liquide sont nécessaires pour fournir la réfrigération pour le stockage de chaque kilogramme d'hydrogène (FOM de liquéfaction de $\text{LN}_2 \approx 30 \%$). L'énergie totale dépensée en compression et en réfrigération lors du stockage par adsorption peut se rapprocher de l'énergie nécessaire à la liquéfaction de l'hydrogène. Lors de la décharge en continu, un chauffage de 500 W permet de décharger pratiquement tout l'hydrogène contenu dans le réservoir. Sans chauffage, la capacité nette de stockage est affectée sensiblement. Enfin, le

temps de dormance peut atteindre quelques semaines pour un système ayant une super-isolation et une pression maximale de 35 MPa. Le charbon actif Maxsorb MSC-30TM est donc un adsorbant acceptable pour le stockage de l'hydrogène. D'autres adsorbants récemment développés pourraient permettre d'augmenter la capacité de stockage du système. Toutefois, sans une amélioration significative de la capacité de stockage, les conclusions générales tirées ici peuvent être étendues à d'autres adsorbants.

Travaux futurs

Une étude comme celle-ci permet d'estimer la performance de stockage des matériaux et de déterminer les conditions d'opération du système. Si on désire utiliser ce mode de stockage, la prochaine étape est bien entendu de faire le design d'un réservoir de stockage. Le système d'évacuation de la chaleur lors du remplissage et l'isolation seront sans doute les éléments les plus critiques. Les simulations devront être étendues aux trois dimensions (ou 2-D axisymétrique) afin d'évaluer l'efficacité des différentes composantes. Les coefficients de conductivité thermique dans l'adsorbant ainsi que les coefficients de pertes de pression dans le système devront être évalués expérimentalement. Étant donné la vitesse de remplissage, il sera probablement nécessaire de considérer la cinétique d'adsorption. Le design complet du système permettra de réévaluer la performance de stockage. Il sera par la suite plus facile d'analyser et de mettre en perspective les résultats de cette étude préliminaire. Si les résultats rencontrent les exigences des industriels, la poursuite des travaux sur le stockage de l'hydrogène par adsorption pourrait contribuer à assurer la compétitivité des véhicules fonctionnant à l'hydrogène. Si cette option de stockage n'est pas retenue pour l'hydrogène, ces travaux ne seront pas perdus trouveront probablement des applications pour le stockage d'autres gaz comme le méthane ou le dioxyde de carbone.

6.4 Liquéfaction de l'hydrogène par adsorption

Nous avons développé un cycle de liquéfaction de l'hydrogène basé sur l'adsorption avec compression mécanique (ACM) et avons évalué sa faisabilité. L'objectif était d'augmenter sensiblement l'efficacité des systèmes de liquéfaction de l'hydrogène à petite échelle (moins d'une tonne/jour) et ce, sans augmenter l'investissement initial (coût en capital). Contrairement au concept habituel de réfrigération par adsorption, dans la réfrigération par ACM, on conserve le compresseur mécanique et on utilise le phénomène endothermique de la désorption comme principal mécanisme de refroidissement. C'est un concept rarement étudié qui n'a jamais été envisagé pour la liquéfaction d'un gaz. Nous avons adapté le cycle de réfrigération par ACM afin qu'il puisse par la suite être ajouté à un cycle de liquéfaction de l'hydrogène. Nous avons simulé

des cycles de réfrigération idéalisés avec adsorption d'hydrogène et d'azote sur le charbon actif. Même dans ces conditions idéales, la réfrigération spécifique des cycles est faible. De plus, l'efficacité théorique maximale d'un cycle de réfrigération par ACM est d'environ 20 à 30 % de l'idéal. Nous avons réalisé expérimentalement un cycle de réfrigération par ACM avec le couple azote/charbon actif. Le faible transfert thermique dans le charbon et la forte masse thermique parasite du contenant diminuent considérablement l'efficacité (jusqu'à moins de 1 % de l'idéal). Nous avons développé des cycles de liquéfaction de l'hydrogène basés sur l'ACM. L'analyse sommaire de ces cycles montre que, même s'ils sont idéalisés, ils ne sont pas compétitifs par rapport aux liquéfacteurs d'hydrogène à petite échelle disponibles. La liquéfaction de l'hydrogène par ACM ne rencontre pas les exigences fixées au départ et que ses performances ne justifient pas de développer davantage cette technologie.

SECTION 2

Articles

Article 1

« Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 1: modified Dubinin-Astakhov model »

Article accepté pour publication avec corrections mineures dans la revue *Adsorption* le 10 juillet 2008 (Springer). Accepté définitivement pour publication le 12 janvier 2009. La version originale de l'article sera disponible par le lien suivant : www.springerlink.com.

La représentation par un modèle semi-empirique de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la température et de la pression est un outil utile pour déterminer la masse de gaz adsorbée dans un système mais également pour calculer les effets thermiques liés à l'adsorption. Nous avons adapté le modèle Dubinin-Astakhov (D-A) pour modéliser des isothermes d'adsorption d'hydrogène, d'azote et de méthane sur du charbon actif à haute pression et sur une grande plage de températures supercritiques en considérant un volume d'adsorption invariant. Avec cinq paramètres de régression (incluant le volume d'adsorption V_a), le modèle que nous avons développé permet de très bien représenter des isothermes expérimentales d'adsorption d'hydrogène (de 30 à 293 K, jusqu'à 6 MPa), d'azote (de 93 à 298 K, jusqu'à 6 MPa) et de méthane (de 243 à 333 K, jusqu'à 9 MPa) sur le charbon actif. De plus, les paramètres ont pu être déterminés à partir de seulement deux isothermes, par exemple 77 K et 298 K dans le cas de l'hydrogène, tout en conservant une bonne précision sur toute la plage de températures. Enfin, les paramètres du modèle conservent un sens physique et leur simplicité fait que le modèle est relativement facile à manipuler mathématiquement.

Gas Adsorption Process in Activated Carbon over a Wide Temperature Range above the Critical Point

Part 1: Modified Dubinin-Astakhov Model

M.-A. Richard*, P. Bénard and R. Chahine

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
3351, boulevard des Forges, C.P. 500 Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 Canada.

Simulations of the thermal effects during adsorption cycles are valuable tools for the design of efficient adsorption-based systems such as gas storage, gas separation and adsorption-based heat pumps. An analytical representation of the measured adsorption data over the wide operating pressure and temperature swing of the system is necessary for the calculation of complete mass and energy conservation equations. In Part I, the Dubinin-Astakhov (D-A) model is adapted to model hydrogen, nitrogen, and methane adsorption isotherms on activated carbon at high pressures and supercritical temperatures assuming a constant microporous adsorption volume. The five parameter D-A type adsorption model is shown to fit the experimental data for hydrogen (30 to 293 K, up to 6 MPa), nitrogen (93 to 298 K, up to 6 MPa), and for methane (243 to 333 K, up to 9 MPa). The quality of the fit of the multiple experimental adsorption isotherms is excellent over the large temperature and pressure ranges involved. The model's parameters could be determined as well from only the 77 K and 298 K hydrogen isotherms without much reducing the quality of the fit.

* Corresponding author. Tel: +1-819-376-5108. Fax: +1-819-376-5164. E-mail address: marc-andre.richard@uqtr.ca (M-A Richard)

Keywords: adsorption; activated carbons; Dubinin-Astakhov; supercritical; hydrogen; nitrogen; methane; modeling

1. Introduction

Physisorption in microporous adsorbents is used in various applications such as gas separation, gas storage, and adsorption heat pumps. In addition to mass transfer, the design of efficient systems must take into account the thermal effects associated with adsorption processes. Simulations of the heat generated during adsorption are a valuable tool for the thermal management of adsorption-based systems (Bastos-Neto et al., 2005; Cruz et al., 2003; Mota et al., 1997; Teng et al., 1997). A functional representation of the adsorption data is required to describe the adsorbed phase in the mass and energy balance equations of the system. The parameters of such temperature and pressure dependent functions are determined by fitting a modeled isotherm to experimental adsorption data. Hence, the accuracy of the fit is critical for proper thermodynamic simulation of the adsorbent/adsorbate system. As described in details later, the modeling of adsorption in microporous adsorbent at high pressures and over large supercritical temperature ranges brings additional requirements including: calculation of absolute adsorption from excess adsorption data; extension of the Dubinin-Astakhov (D-A) model to the supercritical region and; fitting with only one set of parameters data over a large range of pressure and temperature.

The absolute amount adsorbed (n_a) is defined as the quantity of gas contained in the adsorption volume V_a , the space where the density of the adsorbate is higher than that of the bulk gas. It is given by:

$$n_a = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g (V_{v,sys} - V_a), \quad (1)$$

For convenience, the amount adsorbed, n_a , and the volumes are expressed per unit mass of adsorbent. n_{tot} is the total amount of adsorbate introduced in the measuring system containing the adsorbent, m_s is the mass of adsorbent, ρ_g is the density of the bulk gas, and $V_{v,sys}$ is the total void volume of the adsorption system per unit mass of adsorbent (including the pore volume of the adsorbent, the interstitial space, and any additional empty space). The total void volume can be measured by helium probing. However V_a cannot be measured separately. Consequently, the absolute adsorption cannot be measured directly. We deduct instead the excess adsorption (n_{ex}) which measures the additional amount of gas present in $V_{v,sys}$ due to adsorption:

$$n_{ex} = \frac{n_{tot}}{m_s} - \rho_g V_{v,sys}. \quad (2)$$

In terms of absolute adsorption variables, the excess adsorption is thus given by:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_a \left[1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right]. \quad (3)$$

If the bulk gas density is negligible compared to the average adsorbed density (ρ_a), the excess adsorption is a good approximation of the total amount adsorbed. However, the excess adsorbed density n_{ex} differs appreciably from n_a at high pressure and low temperature due to the different functional dependence of n_a and ρ_g on pressure (Myers and Monson, 2002; Salem et al., 1998; Sircar, 1999). The adsorbed density increases with pressure until it levels off as it approaches saturation asymptotically. On the other hand,

the density of the bulk supercritical gas increases monotonically with pressure. Because the excess adsorbed density is defined as the difference between the two, a maximum occurs in the excess adsorption isotherm. Close to this maximum, the pressure can no longer be expressed as a single-valued function of the amount absorbed, which results in a singularity in the isosteric heat of adsorption ($-\Delta\bar{h}_a$) (Myers and Monson, 2002; Sircar, 1999):

$$\Delta\bar{h}_a = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a} . \quad (4)$$

Adsorption models are generally developed for absolute adsorption. They cannot represent this maximum and cannot be adequately fitted to excess adsorption experimental data at high pressures. As discussed later, to be modeled and derived into thermodynamic properties, excess adsorption data is to be first converted into absolute adsorption n_a by estimating the adsorbed phase density or the adsorption volume V_a .

Most of the adsorption phenomena in microporous adsorbents occur in pores of commensurate size with the adsorbed molecules. The D-A model has been applied to describe pore filling of subcritical gas in microporous adsorbent. The isotherm is given by the following expression (Dubinin, 1975):

$$\theta = \frac{n_a}{n_{\max}} = \exp \left[- \left[\frac{A}{\varepsilon} \right]^m \right], \quad (5)$$

where :

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right). \quad (6)$$

The function A is the differential maximal molar work of adsorption equal, with a minus sign, to the variation in free enthalpy (the reference state is that of the bulk liquid phase in equilibrium with the saturated vapor at temperature T). θ represents the degree of filling of the volume of the micropores, ε is the characteristic free energy of adsorption in J/mol, P is the equilibrium pressure and P_θ is the saturation pressure of the vapour for the temperature T . The distribution parameter m is generally close to a small integer and is equal to 2 for most activated carbons. The variable n_a is the amount adsorbed in mol/kg and the parameter n_{max} is the limiting adsorption in mol/kg, corresponding to the maximum filling of the entire volume of adsorption space. In Dubinin's approach, n_{max} is assumed to depend on the temperature according to a thermal expansion factor of the adsorbed vapour. The limiting adsorption density is often approximated using the bulk liquid density at the normal boiling point, but this assumption is not always verified (Dubinin, 1975). Also, for high pressures, it is recommended to use fugacity instead of pressure as the independent variable.

The D-A model has been developed to describe subcritical adsorption. Above the critical temperatures, the saturation pressure is undefined; a different standard state has to be chosen. The model can still be used by defining an empirical pseudo-saturation pressure (or pseudo-saturation fugacity) calculated from the critical pressure and temperature, such as (Amankwah et al., 1995):

$$P_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k \quad \text{or} \quad f_0 = P_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^k, \quad (7)$$

where P_c and T_c are the critical pressure and temperature. The exponent k is a fit parameter. In a previous version of this expression, the exponent k was fixed at 2

(Dubinin, 1960). The parameters n_{max} , P_0 and ε have also been determined through a regression fit of the isotherms, sometimes assuming a constant n_{max} (Czerny et al., 2005).

The object of this paper is the modeling of hydrogen, nitrogen and methane adsorption on activated carbons over a wide temperature and pressure range above the critical point. The model needs to fit the experimental data accurately but also to be simple enough to allow analytical derivation of the terms used to describe the adsorbed phase in the mass and energy balance equations. The approach used to determine V_a and the D-A model parameters for the supercritical region is presented in the next section. The parameterization of the model is obtained from a fit to experimental adsorption data of hydrogen on the activated carbon AX-21™ (30 to 293 K, 0-6 MPa)^a (Bénard and Chahine, 2001), of nitrogen on the activated carbon C034 (93 to 298 K, 0-6 MPa) (Czerny et al., 2005) and of methane on the activated carbon CNS-201™ (243 K -333 K up to 10 MPa) (Bénard and Chahine, 1997). The results are then presented and discussed.

2. Modeling Approach

2.1 Determination and Interpretation of the Adsorption Volume

Excess adsorption data can be converted into absolute adsorption by determining either the adsorption volume (i.e., the Gibbs volume) or the adsorbed phase density. In the first approach, the adsorption volume V_a is assumed to correspond to the volume of the adsorbent subjected to the potential field of the solid (Myers and Monson, 2002; Talu and Myers, 2001). The adsorption volume, generally constant, may be temperature

^a Michelsen J, Chahine R. Private communication, 2005. These experiments were conducted with the same carbon than (Bénard and Chahine, 2001).

dependant (a different volume for each isotherm) (Bae and Bhatia, 2006; Murata et al., 2001; Murata et al., 2002) or not (Czerny et al., 2005; Myers and Monson, 2002; Salem et al., 1998; Talu and Myers, 2001). In the other approach, the adsorbent is assumed to be gradually filled with liquid-like adsorbed phase (Agarwal and Schwarz, 1988; Ozawa et al., 1976; Zhang et al., 1991). The adsorbed phase density is often assumed to be similar to the liquid at the boiling point with a thermal expansion factor. A pressure dependant adsorbed phase density has also been used (Dreisbach et al., 2002). The outcome of the density approach is that V_a and the volume of the bulk gas phase in contact with the adsorbed phase (V_g), will vary with the amount adsorbed and temperature. Compared to the temperature independent constant volume approach, this strategy would lead to more complex mass and energy balance equations and, even more importantly, will have to be taken into account during the derivation of the adsorbed phase energy terms (as shown in the companion paper). By defining a constant V_a , we consider that the adsorbed gas occupies the space of the whole adsorption field set up by the solid body and that its average density gradually increases up to an asymptotic value during adsorption.

The pore volume of the adsorbent (micropores and mesopores) (V_p) is usually taken as a reasonable approximation of the space lying within the potential field of the solid and is used to convert absolute to excess variables (Myers and Monson, 2002; Salem et al., 1998; Talu and Myers, 2001). To classify porous material, the microporous and mesoporous volumes are generally estimated by nitrogen adsorption and desorption at 77 K. These values depend on the adsorbate and on the model chosen, and do not constitute a direct measurement of adsorption volume. Talu et al. determined the pore volume in silicate using molecular simulations of helium adsorption (Talu and Myers, 2001). Czerny

et al. estimated the pore volume of activated carbon by considering it as a parameter in model fits to experimental adsorption isotherms and by averaging the values obtained from various isotherms. This empirical volume was attributed to V_v , the void volume of the adsorbent (micro, meso-, and macropores as well as interstitial space). However, the value calculated by this method was lower than the void volume measured with helium (Czerny et al., 2005).

Since the adsorption in microporous activated carbon take place mostly in the micropores and not in the interstitial space, the adsorption volume V_a should be different from V_v . In this work, since the accurate representation of the experimental data with the model is the main objective, the constant V_a is determined by fitting the experimental data to the modeled excess isotherms using:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a, \quad (8)$$

where the expression for n_a is the chosen adsorption model. Instead of being an average of individual isotherms fit, the parameter V_a is determined by fitting all the experimental isotherms of an adsorbent/adsorbate pairs in the same regression. The adsorption volume is interpreted as the microporous volume of the adsorbent and not the void volume (V_v) of the adsorbent. Even if a physical significance is attributed to V_a , it can be seen as a control volume defined by a Gibbs dividing surface. The part of the V_v where negligible adsorption takes place and where the density of the gas is the same than the bulk is defined as:

$$V_g = V_v - V_a, \quad (9)$$

where V_v is experimentally measured by helium probing or calculated from the bulk and the skeletal density of the adsorbent. The determination of the value of V_g is necessary for the gas bulk phase mass and energy calculation in adsorption system simulations.

2.2 Modified Dubinin-Astakhov Approach

The Dubinin-Astakhov (D-A) micropore volume-filling adsorption model is particularly adapted to describe adsorption in activated carbons. Using the D-A model, the absolute adsorption is:

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^m \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right], \quad (10)$$

where n_{\max} , ε , and P_0 have to be determined for the supercritical region.

The empirical equations used to determine the limiting adsorption, n_{\max} , and the pseudo-saturation pressure, P_0 lose their physical justification as the temperature and the pressure gets significantly above the critical point. Furthermore, the model has to be simple enough to allow analytical derivation of the adsorbed phase terms of the mass rate and energy rate balance equations. Hence, we prefer a simple treatment of the parameters and to keep them constant as much as possible from one isotherm to the other so the resulting analytical expression can then be derived easily with temperature or with pressure. Therefore, the treatment of P_0 and n_{\max} as constant fitting parameters is also evaluated. The exponent m was preferentially set to 2. This special case corresponds to the Dubinin-Radushkevich equation.

The assumption of temperature invariance of the D-A distribution function for the filling of the micropores leads to a temperature independent characteristic free energy of adsorption (ε). This allows the determination of the model parameters with one isotherm only. However, temperature invariance is not mandatory to the theory of adsorption in micropores (Dubinin, 1975). For very large temperature and pressure ranges, the assumption of temperature invariance may not be valid. Czerny *et al.* observed that the fitted characteristic free energy of adsorption, ε , tends to vary linearly with temperature (Czerny et al., 2005). Therefore, the following form of the characteristic free energy of adsorption was tested:

$$\varepsilon = \alpha + \beta T. \quad (11)$$

Thermodynamically, the characteristic free energy of adsorption, as expressed by Eq. (11), can be understood as the sum of two contributions: the enthalpic factor (α) and the entropic factor ($-\beta$). This is explained in details in the companion paper. The contribution of enthalpic and entropic factors was also observed on the Langmuir model (Myers and Monson, 2002).

The experimental excess isotherms are fitted using the following equation:

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^m \ln^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g V_a. \quad (12)$$

The gas phase density ρ_g is determined using the NIST12 software package (Lemmon et al., 2000). The parameters are obtained by a regression fit of the excess adsorption experimental points to Eq. (12). All the experimental adsorption isotherms of an

adsorbate/adsorbent pair are fitted simultaneously. The quality of the fit is analyzed using the standard error of the estimate.

2.3. Experimental Data

The modified D-A model was fitted to the three different sets of excess adsorption isotherms presented in Table 1.

Table 1. Sets of experimental adsorption excess isotherms data

		Set 1	Set 2	Set 3
Reference		(Bénard and Chahine, 2001), ^a	(Czerny et al., 2005)	(Bénard and Chahine, 1997)
Adsorbate		H ₂	N ₂	CH ₄
Adsorbent	Carbon	AX-21 TM	C034	CNS-201 TM
	Specific Surface Area (m ² /g)	2800	2000	1150
	Bulk density (g/cm ³)	0.30	0.34	0.48
	Void volume (cm ³ /g)	2.9 [*]	2.5 ^{**}	1.6 [*]
Temperature range (K)		30-77 and 77-298	93-298	243-333
Pressure range (MPa)		0-6	0-6	0-10

^{**} Calculated from the bulk activated carbon density and the density of graphite.

^{*} Measured with helium

3. Results and Discussion

The standard errors of estimate (σ_{est}) of the models for the different interpretations of the D-A parameters are presented in Table 2. It also includes a more severe test of the parameters: the case where the parameterisation is performed with only the 77 K and 298 K isotherms from the hydrogen adsorption couple but σ_{est} being calculated using the whole range of experimental data. A reliable model that could be parameterised with only 77 K and 298 K isotherms would be of high practical interest for engineering

applications. It is not only less time consuming with lesser required experimental data but also the measuring systems at these two wide temperatures are easily accessible and it is not necessarily so for the temperatures in between.

Table 2. Standard error of estimate of the fit to experimental data with various model parameter definitions.

	Model parameters*	Standard error of estimate (σ_{est}) (mol/kg)			
		H ₂	H ₂ **	N ₂	CH ₄
1	P_0 and n_{max} are fitted parameters, $m=2$, $\varepsilon=\alpha+\beta T$	0.79	1.19	0.58	0.11
2	ε is a fitted parameter	2.34	5.64	1.02	0.12
3	m is a fitted parameter	0.69	3.46	0.57	0.08
4	m and ε are fitted parameters	1.00	6.46	0.81	0.12
5	$n_{\text{max}}=\rho_l V_a$	3.86	5.05	0.61	0.12
6	$P_0=P_c(T/T_c)^k$	1.59	5.88	0.98	0.10
7	$P_0=P_c(T/T_c)^k$, ε is a fitted parameter	4.25	7.87	1.90	0.27
8	Langmuir model***	3.33	6.72	1.38	0.35
9	$\bar{\rho}_a = \frac{V_a}{n_a} = \text{Cste}$ (for $n_{\text{ex}} \rightarrow n_a$ conversion)	0.98	4.78	0.64	0.16
Using fugacity as the independent variable instead of pressure					
10	Same as case 1	0.82	1.38	0.53	0.11
11	Same as case 2	2.32	5.67	1.00	0.13
12	Same as case 7	4.22	7.89	1.86	0.26

* Unless otherwise specified, the parameters are treated the same way as in case 1 (i.e. P_0 and n_{max} are fitted parameters, $m=2$, $\varepsilon=\alpha+\beta T$)

** Only the 77 K and 298 K isotherms are fitted but the standard error of estimate is calculated using the whole range of experimental data.

*** (Myers and Monson, 2002)

Comparison of cases 1 and 2 shows that taking into account enthalpic and entropic contributions for the characteristic free energy of adsorption ($\varepsilon=\alpha+\beta T$) provides a significantly better fit for hydrogen and nitrogen than when it is considered temperature

independent. This is particularly true when it is determined from only two isotherms. This can also be seen by comparing 3 with 4 or 6 with 7. However, for methane, the temperature invariance assumption is acceptable. This is probably due to the narrower temperature range of the experimental data. Setting $m=2$, as originally recommended for most adsorbents, is found to be sufficient. The exponent m does not provide significantly more precision when it is taken as a regression parameter and even hinders the fit when only two hydrogen isotherms are used. Comparison of case 1 and 5 proves that when the limiting adsorption n_{max} is taken as a fitting parameter provides a significantly better fit for hydrogen than when the density at the limiting adsorption is approximated with the density of the boiling liquid. As shown in cases 6 and 7, treating P_0 as a fitted parameter produces also a better fit and is a simpler approximation than the pseudo-saturation pressure correlation presented in Eq. (7) with the same number of parameters. The cases 10, 11 and 12 clearly show that for the data range tested there is no noticeable difference in the fit when fugacity is used as the dependant variable. Not surprisingly, the modified D-A model is shown to offers better precision than the Langmuir model (with 3 fitting parameters and V_a). Finally, in case 9, the excess adsorption is converted into absolute adsorption using the constant adsorbed phase density assumption (with the same parameters of case 1). This assumption does not allow modelling with only two isotherms. We conclude that case 1 provides the best model for adsorption on activated carbon over a large pressure and temperature ranges above the critical point. Its capacity to model hydrogen adsorption with only the 77 K and 298 K isotherms without affecting significantly the quality of the fit makes it even more interesting. Therefore, the absolute adsorption can be calculated using:

$$n_{ex} = n_{max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g V_a, \quad (13)$$

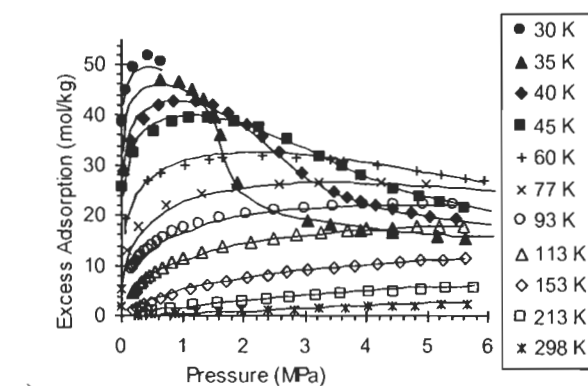
The parameters resulting from fitting Eq. (13) to the experimental data are listed in Table 3 and the resulting fits are shown in Figure 1.^b The model fits the experimental data for hydrogen, nitrogen and methane over the whole measured temperature and pressure range with a σ_{est} of 0.79 mol/kg, of 0.58 mol/kg, and of 0.11 mol/kg respectively. Since no abrupt transition is observed from the adsorption of vapor to the adsorption of supercritical gas, subcritical isotherms (30 K for hydrogen and 93 and 113 K for nitrogen) were also adequately fitted with the supercritical model.

Table 3. Modified Dubinin-Astakhov model parameters and adsorption volume.

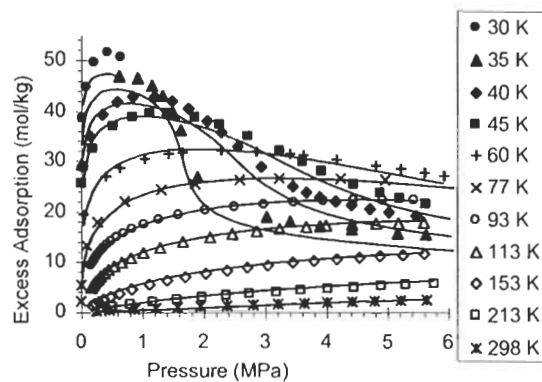
Parameters	H ₂	H ₂ [*]	N ₂	CH ₄
n_{max} (mol/kg)	71.6	65.4	63.7	25.4
P_0 (MPa)	1470	1090	11320	1850
α (J/mol)	3080	3310	6160	11850
β (J/mol*K)	18.9	16.8	24.9	7.05
V_a (m ³ /kg)	0.00143	0.00138	0.00183	0.00085

*Only the 77 K and 298 K isotherms are fitted but the standard error of estimate is calculated using the whole range of experimental data.

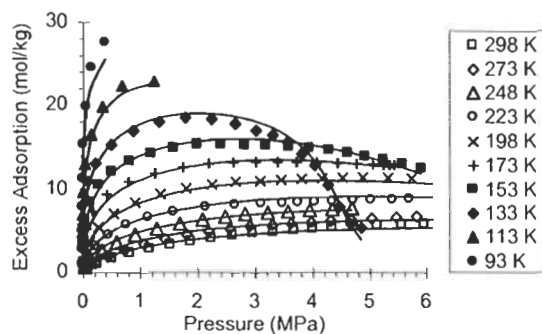
^b In the case of methane, for the purpose of visual clarity, only isotherms at the extreme and at intermediate temperature are shown.



a)



b)



c)

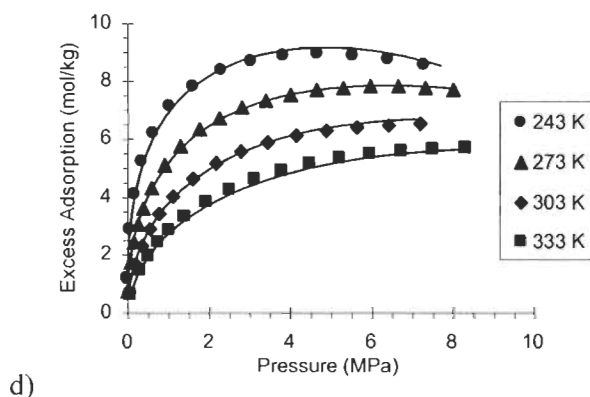


Figure 1. Modified D-A model fit (solid lines) to experimental excess adsorption isotherms of gases on activated carbon: hydrogen/AX-21TM (Bénard and Chahine, 2001) (a), hydrogen/AX-21TM fit with only the 77K and 298 K isotherms (b), nitrogen/C034 (Czerny et al., 2005) (c) and methane/CNS-201TM (Bénard and Chahine, 1997) (d).

The overall quality of the fit is very good given the large temperature and pressure ranges. For example, for data at a pressure higher than 0.1 MPa, the average relative deviation of the fit to hydrogen adsorption data is 2.2 % at 77K and 8.8 % at 153 K. For nitrogen, the average relative deviation is 3.0 % at 153 K and 9.8 % at 298 K. For methane, the average relative deviation is 2.3 % at 243 K and 1.9 % at 303 K. Subtracting the adsorption volume from the void volume of the adsorbents, the compression volumes V_g are found to be 7×10^{-4} m³/kg, 15×10^{-4} m³/kg and 9×10^{-4} m³/kg for nitrogen, hydrogen and methane respectively.

The characteristic energies calculated using Eq. (11) are qualitatively in good agreement with the constant characteristic energy published for hydrogen (Amankwah et al., 1995; Poirier et al., 2006) and nitrogen (Dastgheib and Karanfil, 2005) and methane (Himeno et al., 2005). In the case of methane, the small magnitude of the parameter β supports the assumption of invariance of ε in temperature in the data range studied. The density of the adsorbed gas at the limit of complete filling of the adsorbent is calculated

by dividing n_{max} with V_a . The limiting densities of the adsorbed hydrogen, nitrogen and methane are 50.2 mol/L, 34.8 mol/L and 30.0 mol/L respectively, somewhat larger than their normal liquid density (35.1 mol/L, 28.8 mol/L and 26.3 mol/L respectively). It is closer to the density of the solid form (43.7 mol/L, 36.6 mol/L and 28.1 mol/L respectively). These values are not completely surprising considering that the limiting adsorption corresponds to a point where the adsorbed phase density is at its maximum and becomes incompressible. The fact that n_{max} is temperature independent is equivalent to assuming that at this point, the adsorbed phase thermal expansion factor is negligible. The empirical value of P_0 is two orders of magnitude higher, when fitted as in case 1, than when calculated using the empirical Eq. (7), as in case 6 and 7 (Amankwah et al., 1995). Although the very high values of P_0 may seem at first to be “unphysical”, they are coherent with the high adsorbed phase density limit. We may draw a parallel between the adsorbate and gas in the supercritical region that would have to be compressed at several hundreds MPa in order to reach liquid or solid density. One should keep in mind the empirical nature of the model. These parameters were fixed while trying to keep the model simple and to fit well adsorption data. We cannot discard the possibility that they do not all have a clear physical significance.

The absolute nitrogen, hydrogen and methane adsorption isotherms calculated from the modified D-A model (cf., first term on the right-hand side of Eq. (13)) are shown in Figure 2. The isotherms obtained are type I isotherms, and absolute adsorption is a single-valued function of pressure as expected.

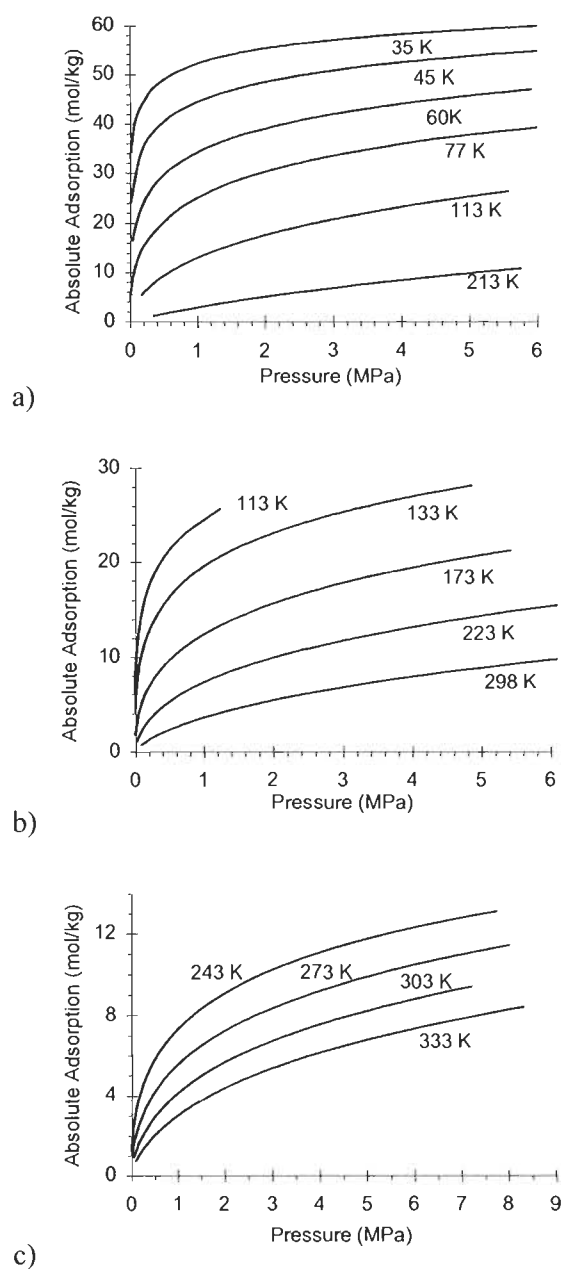


Figure 2. Absolute adsorption isotherms from the modified Dubinin-Astakhov model of hydrogen/AX-21TM (a), nitrogen/C034 (b), and methane/CNS-201TM (c).

4. Summary and Conclusions

In this paper, the Dubinin-Astakhov (D-A) micropore volume-filling adsorption model is adapted to model nitrogen, hydrogen and methane adsorption on activated carbon over

large pressure and temperature ranges in the supercritical region. The model is developed while keeping in mind the two following objectives:

1. The model has to fit the experimental data accurately over the whole temperature and pressure ranges.
2. It has to be simple enough to allow analytical derivation of the adsorbed phase terms in adsorption based system simulations.

The use of excess adsorption becomes problematic at high pressure and low temperature where a maximum in the isotherms is prevalent. Hence, the experimental excess adsorption is converted to absolute adsorption by defining a constant adsorption volume. This adsorption volume (V_a) is obtained as a parameter during the adsorption model parameterization. Well known empirical expressions and assumptions to adapt the D-A model parameter for the supercritical region are compared. A simple treatment of the parameters is found to procure the best fit. Hence, the D-A model is adapted by using fitting parameters for the saturation pressure (P_0) and the limiting adsorption (n_{max}). The distribution parameter (m) was set equal to 2. The assumption of temperature independence of the characteristic free energy (ϵ) is not verified for the large temperature range studied with hydrogen and nitrogen sets; however, the addition of an entropic factor ($\epsilon=\alpha+\beta T$) is found to procure good results.

The five parameters (P_0 , n_{max} , α , β and V_a) of the resulting model are obtained by a simultaneous regression fit to all the experimental adsorption isotherm of an adsorbate/adsorbent pair. The parameterization is presented for the experimental data of hydrogen adsorption on the activated carbon AX-21™ (30 to 293 K, 0-6 MPa) (Bénard

and Chahine, 2001)^a, of nitrogen adsorption on the activated carbon C034 (93 to 298 K, 0-6 MPa) (Czerny et al., 2005) and of methane on activated carbon CNS-201TM (243 K to 333 K, up to 9 MPa) (Bénard and Chahine, 1997). The modified D-A adsorption model is shown to fit the experimental data over the whole experimental data range with a very good overall quality, given the large temperature and pressure ranges. The model specific excess adsorption standard error of estimate is 0.79 mol/kg, 0.58 mol/kg and 0.11 mol/kg for hydrogen, nitrogen and methane, respectively. The quality of the fit with hydrogen adsorption is not significantly affected (standard error of estimate of 1.19 mol/kg) when the parameters are fitted using only the 77 K and 298 K hydrogen adsorption isotherms. This property is of high practical interest for engineering applications. It is not only less time consuming with lesser required experimental data but also the measuring systems at these two wide temperatures are easily accessible and it is not necessarily so for the temperatures in between.

The density of the adsorbed gas at the limit when complete filling of the adsorbent is achieved is somewhat larger than their normal liquid density and P_0 is of the order of several hundreds of MPa. This could be understood in the context of supercritical adsorption with a limiting adsorption that would correspond to a point where the adsorbed phase is incompressible and where its density is at its maximum. With constant parameters and adsorption volume, the modified Dubinin-Astakhov model can be easily derived with respect to temperature and pressure, a requirement for its use in the simulations of adsorption based systems. This is the subject of the companion paper.

Acknowledgements. We gratefully acknowledge the support of Natural Resources Canada, Le Fond québécois de la recherche sur la nature et les technologies and of the

Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We thank Annalise Czerny for useful discussions.

Nomenclature

A	Differential molar work of adsorption (D-A model) (J/mol)
$-\Delta\bar{h}_a$	Isosteric heat of adsorption (J/mol)
k	Fit parameter (pseudo-pressure empirical equation)
m	Distribution parameter (D-A model), generally close to a small integer, equal to 2 for most activated carbons
n_a	Absolute adsorption (per unit mass of adsorbent) (mol/kg)
n_{ex}	Excess adsorption (per unit mass of adsorbent) (mol/kg)
n_{max}	Limiting adsorption (per unit mass of adsorbent), corresponding to the maximum filling of the entire volume of adsorption space (D-A model) (mol/kg)
n_{tot}	Total amount of adsorbate introduced in the measuring system (mol)
P	Equilibrium pressure (Pa)
P_0	Saturation pressure of the vapour at temperature T or pseudo-saturation pressure (D-A model) (Pa)
R	Universal gas constant (8.314 J/mol*K)
T	Equilibrium temperature (K)
V_a	Adsorption volume (per unit mass of adsorbent) (m^3/kg)
V_g	Volume of the bulk gas phase (per unit mass of adsorbent) (m^3/kg)
V_p	Pore volume of the adsorbent (micropores and mesopores) (m^3/kg)
V_v	Void volume of the adsorbent (including the pore volume of the adsorbent and the interstitial space) (m^3/kg)
$V_{v,sys}$	Total void volume of the adsorption system (including the pore volume of the adsorbent, the interstitial space, and any additional empty space) (m^3/kg)
α	Enthalpic contribution to the characteristic free energy of adsorption ($\epsilon=\alpha+\beta T$; modified D-A model), (J/mol)
β	Entropic contribution to the characteristic free energy of adsorption ($\epsilon=\alpha+\beta T$; modified D-A model), (J/mol*K)

ε	Characteristic free energy of adsorption (D-A model) (J/mol)
θ	Degree of filling of the volume of the micropores (D-A model)
ρ_a	Average density of the adsorbed phase (mol/m ³)
ρ_g	Density of the bulk gas (mol/m ³)
σ_{est}	Standard errors of estimate (mol/kg)

References

- Agarwal R.K. and J.A. Schwarz, "Analysis of High Pressure Adsorption of Gases on Activated Carbon by Potential Theory," *Carbon*, **26**, 873-887 (1988).
- Amankwah K.A.G. and J.A. Schwarz, "A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation," *Carbon*, **33**(9), 1313-1319 (1995).
- Bae, J.-S. and S.K. Bhatia, "High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal," *Energy & Fuels*, **20**, 2599-2607 (2006).
- Batos-Neto, M., A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo and C.L. Cavalcante Jr., "A Theoretical and Experimental Study of Charge and Discharge Cycles in a Storage Vessel for Adsorbed Natural Gas," *Adsorption*, **11**, 147-157 (2005).
- Bénard P. and R. Chahine, "Modeling of Adsorption Storage of Hydrogen on Activated Carbons," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 849-855 (2001).
- Bénard, P. and R. Chahine, "Modeling of High-Pressure Adsorption Isotherms above the Critical Temperature on Microporous Adsorbents: Application to methane," *Langmuir*, **13**, 808-813 (1997).

Cruz, P., J.C. Santos, F. D. Magalhães and A. Mendes, "Cyclic Adsorption Separation Processes: Analysis Strategy and Optimization Procedure," *Che. Eng. Sci.*, **58**, 3143-3158 (2003).

Czerny A.M., P. Bénard and R. Chahine, "Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling," *Langmuir*, **21**, 2871-2875 (2005).

Dastgheib S.A. and T. Karanfil, "The Effect of the Physical and Chemical Characteristics of Activated Carbons on the Adsorption Energy and Affinity Coefficient of Dubinin Equation," *J. Colloid Interface Sci.*, **292**, 312-321 (2005).

Dreisbach, F., H.W. Lösch and P. Harting, "Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume," *Adsorption*, **8**, 95-109 (2002).

Dubinin M.M. "Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores," In *Progress in Membrane and Surface Science*, D.A. Cadenhead, J.F. Danielli and M.D. Rosenberg (Eds), vol 9, ch. 1, pp.1-70, Academic Press, New York, 1975.

Dubinin, M.M., "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces," *Chem. Rev.*; **60**, 235-241 (1960).

Himeno S., T. Komatsu and S. Fujita, "High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 369-376 (2005).

Lemmon E.W., A.P. Peskin and M.O. McLinden and D.G. Friend, *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12*, Version 5.0, US. Secretary of Commerce, Washington, DC, 2000.

Mota, J.P.B., A.E. Rodrigues, E. Saadjan and D. Tondeur, "Dynamics of Natural Gas Adsorption Storage Systems Employing Activated Carbon," *Carbon*; **35** (9), 1259-1270 (1997).

Murata K, J. Miyawaki and K. Kaneko, "A Simple Determination Method of Absolute Adsorbed Amount for High Pressure Gas Adsorption," *Carbon*, **40**, 425-428 (2002).

Murata K, M. El-Merraoui and K. Kaneko, "A New Determination Method of Absolute Adsorption Isotherm of Supercritical Gases Under High Pressure with a Special Relevance to Density-Functional Theory Study," *J. Chem. Phys.*, **114**(9), 4196-4205 (2001).

Myers A.L. and P.A. Monson, "Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment," *Langmuir*, **18**(26), 10261-10273 (2002).

Ozawa S., S. Kusumi and Y. Ogino, "Physical Adsorption of Gases at High Pressure IV. An Improvement of the Dubinin-Astakhov Adsorption Equation," *J. Colloid Interface Sci.*, **56**(1), 83-91 (1976).

Poirier E., R. Chahine, P. Bénard, L. Lafi, G. Dorval-Douville, P.A. Chandonia, "Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes," *Langmuir*; **22**(21), 8784-8789 (2006).

Salem M.M.K, P. Braeuer, M.v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, K. Quitzch and M. Jaroniec, "Thermodynamics of High-Pressure Adsorption of Argon, Nitrogen, and Methane on Microporous Adsorbents," *Langmuir*, **14**(12), 3376-3389 (1998).

Sircar S., "Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(10), 3670-3682 (1999).

Talu, O. and A.L. Myers, "Molecular Simulation of Adsorption: Gibbs Dividing Surface and Comparison with Experiment," *AIChE J.*, **47**(5), 1160-1168 (2001).

Teng Y., R.Z. Wang and J.Y. Wu, "Study of the Fundamentals of Adsorption Systems," *Appl. Therm. Eng.*, **17**(4), 327-338 (1997).

Zhang S.-Y., O. Talu and D.T. Hayhurst, "High-Pressure Adsorption of Methane in NaX, MgX, CaX, SrX, and BaX," *J. Phys. Chem.*, **95**, 1722-1726 (1991).

Article 2

« Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part 2: conservation of mass and energy »

Article accepté pour publication avec corrections mineures dans la revue *Adsorption* le 10 juillet 2008 (Springer). Accepté définitivement pour publication le 12 janvier 2009. La version originale de l'article sera disponible par le lien suivant : www.springerlink.com.

La simulation des effets thermiques liés à l'adsorption est un outil utile au design de systèmes basés sur l'adsorption que ce soit pour le stockage de gaz, la séparation de gaz ou les pompes à chaleur par adsorption. Nous avons calculé l'énergie interne de la phase adsorbée à partir d'un modèle de type Dubinin-Astakhov, déjà présenté dans la première partie de cet article, en nous servant de la thermodynamique des solutions et sans négliger le volume d'adsorption. Nous avons ensuite présenté les équations de conservation de la masse et de l'énergie pour un système d'adsorption et nous avons validé notre démarche en comparant des simulations à des tests de désorption. En plus de l'énergie interne, nous avons évalué l'entropie, l'énergie différentielle d'adsorption et la chaleur isostérique d'adsorption. Cette dernière est fonction uniquement de la quantité de gaz adsorbée et diminue sensiblement à mesure que les pores se remplissent. Nous avons confirmé que les paramètres α et β de l'énergie libre caractéristique du modèle (ϵ) représentaient, respectivement, une contribution enthalpique (ou énergétique) et une contribution entropique.

Gas Adsorption Process in Activated Carbon over a Wide Temperature Range above the Critical Point

Part 2: Conservation of Mass and Energy

M.-A. Richard*, P. Bénard and R. Chahine

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec    Trois-Rivières
3351, boulevard des Forges, C.P. 500 Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 Canada.

Simulations of the thermal effects during adsorption cycles are a valuable tool for the design of efficient adsorption-based systems such as gas storage, gas separation and adsorption-based heat pumps. In this paper, we present simulations of the thermal phenomena associated with hydrogen, nitrogen and methane adsorption on activated carbon for supercritical temperatures and high pressures. The analytical expressions of adsorption and of the internal energy of the adsorbed phase are calculated from a Dubinin-Astakhov adsorption model using solution thermodynamics. A constant adsorption volume is assumed. The isosteric heat is also calculated and discussed. Finally, the mass and energy rate balance equations for an adsorbate/adsorbent pair are presented and are shown to be in agreement with desorption experiments.

Keywords: gas adsorption; activated carbons; Dubinin-Astakhov; supercritical; Hydrogen; Nitrogen; Methane; internal energy; isosteric heat; modeling

* Corresponding author. Tel: +1-819-376-5108. Fax: +1-819-376-5164. E-mail address: marc-andre.richard@uqtr.ca (M-A Richard)

1. Introduction

Physisorption in microporous adsorbents is used in various applications such as gas separation, gas storage, and adsorption heat pumps (Batos-Neto et al. 2005; Cruz et al., 2003; Mota et al., 1997; Teng et al. 1997). The design of physisorption-based systems must take into account not only the mass transfer but also the energy balance and the thermal effects associated with adsorption processes. The objective of this paper is to develop the mass and energy balance equations for hydrogen, nitrogen and methane adsorption on activated carbon valid over a large temperature and pressure range in the supercritical region. The neglecting of the specific volume of the adsorbed phase in the calculation of thermodynamic properties is avoided and the use of the perfect gas assumption is discussed. The contribution of the adsorbed phase in the balance equations can be obtained from an isotherm expressing the adsorbed gas as a function of temperature and pressure. For this purpose, in the companion paper, the Dubinin-Astakhov (DA) model is adapted to model excess hydrogen and nitrogen adsorption isotherms at high pressure and over a wide range of supercritical temperatures using a constant microporous adsorption volume (V_a) to convert excess adsorption data into absolute adsorption. The total void volume of the adsorbent is divided in two constant contributions: the adsorption volume V_a (the pore volume of the adsorbent subjected to the potential field of the solid) and the gas phase compression volume V_g (the space outside V_a). The constant adsorption volume, V_a , is determined by model fitting.

The energy (E) of an adsorption system is given by:

$$E = n_g u_g + m_s u_s + m_s U_a, \quad (1)$$

where n_g and u_g are the mass and specific internal energy of the bulk gas present in the system, m_s and u_s are the mass and the specific internal energy of the adsorbent, and U_a is the total internal energy of the adsorbed gas per unit mass of adsorbent. The specific internal energy of the adsorbed phase (u_a) is usually given by:

$$\frac{U_a}{n_a} = u_a = h_a - P \frac{V_a}{n_a}, \quad (2)$$

where n_a represents the normalised mass of adsorbed gas in mol/kg, V_a , the adsorbed phased volume in m³/kg, and P, the pressure of the gas phase in equilibrium with the adsorbed phase. Since the adsorption volume is small, the usual approach is to consider u_a equal to h_a , the specific adsorbed phase enthalpy (Walton and LeVan, 2003). The enthalpy of the adsorbed gas is given by:

$$h_a = h_g + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a dn_a; \quad (3)$$

where $-\Delta \bar{h}_a$ is the isosteric heat of adsorption obtained from adsorption isotherms and a Clausius-Clapeyron type equation which is given by:

$$\Delta \bar{h}_a = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a}; \quad (4)$$

where Z is the compressibility factor, generally assumed to equal to 1. The heat of adsorption is generally assumed to be a function of the amount of adsorbed gas (n_a) (Myers, 2002); however, in simulations, it is often considered to be constant (Basumatary, 2005; Cruz et al., 2003; Mota et al., 1997). If the isosteric heat is constant, Eq. (3) can be simplified to:

$$h_a = h_g + \Delta \bar{h}_a. \quad (5)$$

Considered as a function of n_a only, a non-constant $\Delta \bar{h}_a$ is also used sometimes in the energy balance equation. (Chang and Talu, 1996; Mota et al., 2004).

Neglecting the second term of Equation (2) is valid for excess adsorption, where a zero adsorption volume is assumed. Equation (4) is valid within the limit of a negligible adsorption volume or, as demonstrated in the Appendix, for a constant adsorption volume. However, the excess isosteric heat of adsorption has a singularity at high pressure because the excess adsorption reaches a maximum (see companion paper). If a non-zero adsorption volume is assumed, the contribution of the second term of Eq. (2) may not be negligible at high pressure. Furthermore, the definition of the adsorbed phase pressure is unclear. A spreading pressure has been defined to take into account the adsorption forces (Steele, 1974). Others assert that a pressure of a fluid confined inside a strictly rigid porous material is simply undefined (Myers and Monson, 2002). In this paper, we use directly an expression for the total internal energy of the adsorbed gas (U_a) and we do not neglect the adsorption volume. This property can be derived by applying solution thermodynamics (Myers and Monson, 2002) to the modified D-A model.

The solution thermodynamic formalism for the adsorbed phase is presented in section 2. The calculations of adsorbed phase internal energy and other thermodynamic properties are presented in section 3. The mass and energy conservation equations for the adsorption of hydrogen, nitrogen and methane on activated carbon are presented in section 4. Finally, simulated nitrogen desorption is compared to experiments in section 5.

2. Thermodynamic Formalism

The calculations of the adsorption properties are based on the thermodynamic formalism of Myers and Monson for absolute adsorption (Myers and Monson, 2002). For the sake of completeness, we reproduce here among others some of their main equations.^a The solution thermodynamics is applied to the condensed phase (adsorbent + adsorbed gas), which is noted with the subscript c . The assumption of constant adsorption volume V_a is essential to the validity of this procedure, the work related term PdV_a being neglected. The adsorbent is assumed to be rigid and its mass to be fixed. The thermodynamic quantities of the condensed and adsorbed phase are expressed per unit mass of adsorbent for convenience. The internal energy of the condensed phase U_c , the Helmholtz free energy F_c , and the grand potential Ω_c are given by:

$$U_c = TS_c - PV + \mu n_a + \mu_s; \quad (6)$$

$$F_c = U_c - TS_c = -PV + \mu n_a + \mu_s; \quad (7)$$

$$\Omega_c = -PV + \mu_s. \quad (8)$$

From which we can express S_c and U_c as:

$$S_c = - \left[\frac{\partial F_c}{\partial T} \right]_{n_a, V}; \quad (9)$$

$$U_c = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F_c}{T} \right]_{n_a, V}; \quad (10)$$

^a Equations (6)-(10), (13) and (16) correspond to Eqs. (8)-(10), (18), (19), (23) and (27) presented by Myers and Monson (Myers and Monson, 2002).

The internal energy and the entropy of the adsorbed gas can be extracted from the internal energy of the condensed phase by subtracting that of the solid adsorbent in vacuum (u_s and s_s):

$$U_a = U_c - u_s, \quad (11)$$

$$S_a = S_c - s_s. \quad (12)$$

The grand potential relative to the adsorbent in vacuum, ω_s , is obtained using:

$$\Omega_a = \Omega_c - \omega_s = - \int n_a d\mu = -RT \int_0^f \frac{n_a}{f} df. \quad (\text{constant } T) \quad (13)$$

Using Eq. (6) to (8), (10) and (11) (see Appendix), ΔU_a is:

$$\Delta U_a = U_a - n_a u_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Omega_a}{T} \right]_{n_a, V} - n_a RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V} + n_a RT, \quad (14)$$

where u_g^0 is the internal energy of the perfect gas at 1 atm and the same temperature.

Similarly, ΔS_a is:

$$\Delta S_a = S_a - n_a s_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\Omega_a]_{n_a, V} - n_a R \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) + n_a RT \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V} \quad (15)$$

where s_g^0 is the entropy and the pressure of the perfect gas at 1 atm ($P^0=1$ atm) and the same temperature.

The differential energy of adsorption is:

$$\Delta \bar{u}_a = \left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial n_a} \right]_{T,V} = \left[\frac{\partial U_c}{\partial n_a} \right]_{T,V} - u_g^0 = \left[\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right]_{T,V} - u_g^0 = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a,V} + RT. \quad (16)$$

If the perfect gas assumption is used, the fugacity can be replaced with pressure. This expression is coherent with the definition of the isosteric heat of adsorption for perfect gas, Eq. (4):

$$\Delta \bar{h}_a = \Delta \bar{u}_a - RT = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a,V}. \quad (17)$$

We demonstrate in the Appendix that Eq. (17) is the real gas isosteric heat (with minus sign) if it is defined using the perfect gas reference state. Therefore, the notation $\Delta \bar{h}_a^0$ will be used for Eq. (17) in the remaining of the article.

3. Thermodynamics of Adsorption

3.1 Derivation of Thermodynamic Properties

The thermodynamic variables in Eqs (13) to (17) are calculated using a D-A based fit presented in the companion paper. The parameters of the model were chosen not only to fit experimental data accurately over a large pressure and temperature range in the supercritical region but also to allow the analytical derivation of the adsorbed phase properties. It is shown to fit the experimental data for hydrogen (over the temperature range 30 K-293 K and pressure range 0-6 MPa) (Bénard and Chahine, 2001; Michelsen and Chahine, 2005^b), nitrogen (over the temperature range 93 K-298 K and pressure

^b Michelsen J. and Chahine R., Private communication (for the 30-77 K temperature range), 2005

range 0-6 MPa) (Czerny et al., 2005) and methane (over the temperature range 243 K - 333 K and pressure up to 10 MPa) (Bénard and Chahine, 1997) on activated carbon. Using this approach, the absolute adsorbed amount per unit mass of adsorbent is:

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\varepsilon} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]. \quad (18)$$

Contrarily to the original D-A model, ε , the characteristic free energy of adsorption is temperature dependent expressed as the sum of an enthalpic factor (α) and of an entropic factor (βT).

$$\varepsilon = \alpha + \beta T. \quad (19)$$

The parameters (n_{\max} , α , β and P_0) were solved assuming a constant adsorption volume V_a to convert excess adsorption to absolute adsorption. The values of these parameters for the three adsorbent/adsorbate pairs are presented in Table 1. The same model has also been tested using fugacity as the independent variable without showing noticeable difference in the fit.

Table 1. Modified Dubinin-Astakhov model parameters and adsorption volume for 3 adsorption pairs.

Parameters	Adsorbate/Adsorbent pairs		
	H ₂ / AX-21™	N ₂ / C034	CH ₄ / CNS-201™
n_{\max} (mol/kg)	71.6	63.7	25.4
P_0 (MPa)	1470	11320	1850
α (J/mol)	3080	6160	11850
β (J/mol*K)	18.9	24.9	7.05
V_a (m ³ /kg)	0.00143	0.00183	0.00085

The partial differentials of n_a with respect to T and P are:

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial T}\right)_{P,V} = \frac{2\alpha n_a \ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}{T(\alpha + \beta T)}, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial P}\right)_{T,V} = \frac{2n_a RT \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}}{P(\alpha + \beta T)}. \quad (21)$$

Using Eq. (18), the pressure is given by:

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{(\alpha + \beta T)}{RT} \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right]. \quad (22)$$

Contrarily to Eq (18), the independent variables of Eqs. (13) to (17) are the temperature and the fugacity. Pressure will be used instead in what follows. The impact of this assumption is discussed in the next section. Substituting the fugacity in Eq. (13) with pressure (Eq. (22)), we obtain:

$$\Omega_a = -\frac{n_{\max}(\alpha + \beta T)\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \text{Erf}\left(\sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right)\right]; \quad (23)$$

where Erf is the error function. Substituting Eq. (23) in Eq. (14) yields:

$$\begin{aligned} \Delta U_a &= U_a - n_a u_g^o \\ &= -\frac{n_{\max}\alpha\sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \text{Erf}\left(\sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right)\right] + n_a \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right]; \end{aligned} \quad (24)$$

for which the partial derivatives with respect to T and P are expressed as:

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right]_{P,\nu} = n_a R + \frac{2\alpha n_a}{T(\alpha + \beta T)} \ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right) \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right], \quad (25)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right]_{T,\nu} = \frac{2n_a RT}{P(\alpha + \beta T)} \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right]. \quad (26)$$

The differential energy of adsorption is obtained by substituting Eqs. (22) or (24) in Eq. (16):

$$\Delta \bar{u}_a = \left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial n_a} \right]_{T,\nu} = RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}. \quad (27)$$

The isosteric heat of adsorption, $-\Delta \bar{h}_a^0$, is obtained with:

$$\Delta \bar{h}_a^0 = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a,\nu} = -\alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}. \quad (28)$$

It is a function of n_a only, an assumption often made in the literature (Myers, 2002). It is the case without using the perfect gas assumption if the modified D-A model uses fugacity as the independent variable. Hence, the total internal energy of the adsorbed phase, U_a , previously calculated using Eq. (22), could also be calculated by integrating Eq. (27) or (28) from 0 to n_a :

$$\frac{U_a}{n_a} = u_g^0 + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{u}_a dn_a = h_g^0 + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a^0 dn_a. \quad (29)$$

Unlike Eqs. (2) and (3), the adsorption volume is not neglected. The adsorption volume is kept constant and the reference is to the perfect gas enthalpy.

Supporting our interpretation of the temperature dependence of the characteristic free energy of adsorption, the parameter α appears in the energy and enthalpy related terms (Eqs. (24), (27) and (28)). Whereas the parameter β appears in entropy related terms; for example, ΔS_a is:

$$\Delta S_a = S_a - n_a S_g^o$$

$$= \frac{n_{\max} \beta \sqrt{\pi}}{2} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right) \right] + n_a \left[\beta \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right] + n_a R \ln \left(\frac{P^0}{P_0} \right) \quad (30)$$

where P^0 is the reference state pressure: 1 atmosphere.

3.2 Pressure vs Fugacity

To verify the impact of the use of pressure as an independent variable, the modified D-A model was parameterised with the same experimental excess adsorption data (Bénard and Chahine, 2001; Michelsen and Chahine, 2005^b; Bénard and Chahine, 1997; Czerny et al., 2005) using fugacity instead of pressure. Figure 1 presents the differential energy of adsorption (Eq. 25) for both cases. The overall difference between the results of the two models is small, particularly far from the critical temperature. This approximation is still reasonable in cases where the fugacity differs significantly from pressure and where the perfect gas assumption is not valid anymore (such as hydrogen at 35 K and pressure above 1 MPa). Therefore, in the studied range, as long as the reference is to the perfect gas state, the thermodynamic properties calculated with pressure as the independent variable in Eqs. (21) to (26) are equivalent to those with the real gas assumption. At very high pressure (above 6 MPa) and temperatures approaching critical point, it may be more

appropriate to use fugacity as the independent variable (using the modified D-A modeled isotherms with fugacity).

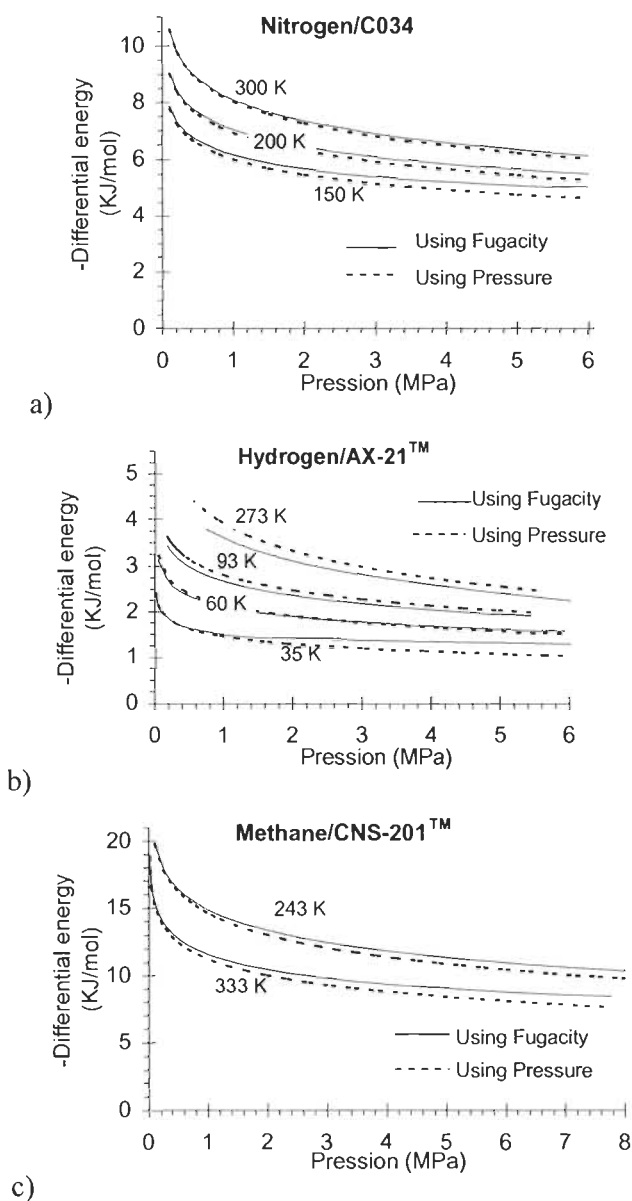
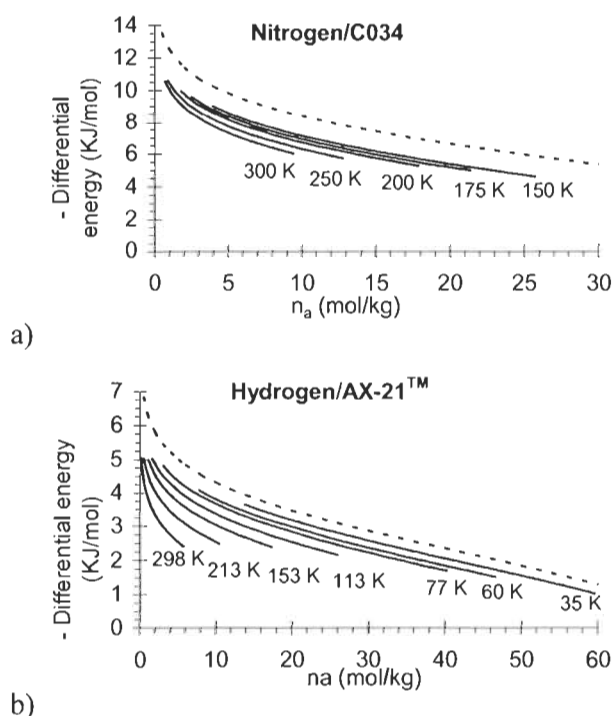
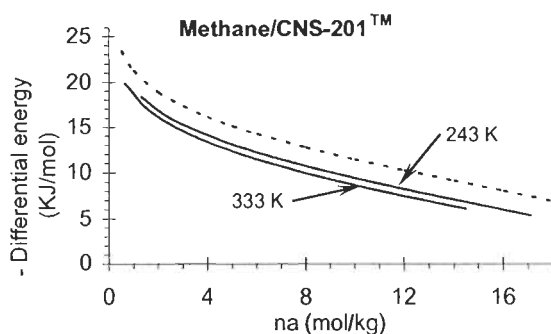


Figure 1. Differential energy of adsorption ($\Delta \bar{u}_a$) as a function of pressure for nitrogen/C034 (a), hydrogen/AX-21TM (b) and methane/CNS-201TM (c). It is calculated using pressure (dashed line) and fugacity (solid line).

3.3 Differential Energy of Adsorption and Heat of Adsorption

Figure 2 presents the differential energy and the isosteric heat of adsorption as function of n_a . The isosteric heat values fall within the same range of published for nitrogen (Czerny et al., 2005; Zhou et al. 2001), hydrogen (Poirier et al., 2006; Zhou and Zhou, 1996; Roussel et al., 2006) and methane (Himeno et al., 2005; Pribylov et al. 2000; Zhou et al. 2001) adsorption on carbon. It decreases rapidly with the amount adsorbed. At the limit of zero pressure, the differential energy and the isosteric heat are infinite. This singularity originates from the D-A model which has no Henry's law limit. However, the contribution of the singularity to the integral value is negligible and the total internal energy of the adsorbed phase can be calculated from the D-A model.

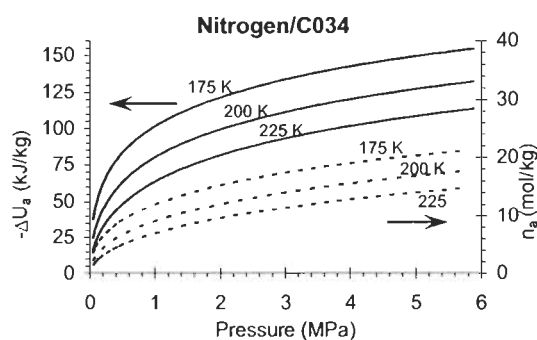




c)

Figure 2. Differential energy of adsorption $\Delta\bar{u}_a$ (solid lines) and isosteric heat (dashed lines) as a function of loading for nitrogen/C034 (a), hydrogen/AX-21™ (b) and methane/CNS-201™ (c).

The variations of ΔU_a as a function of P and T are shown in Figure 3 for nitrogen, hydrogen and methane on activated carbons. The internal energy of the adsorbed gas will depend on the definition of the adsorbed amount (n_a). However, the total internal energy of the adsorbent/adsorbate system is independent of the approach used to model the adsorption process.



a)

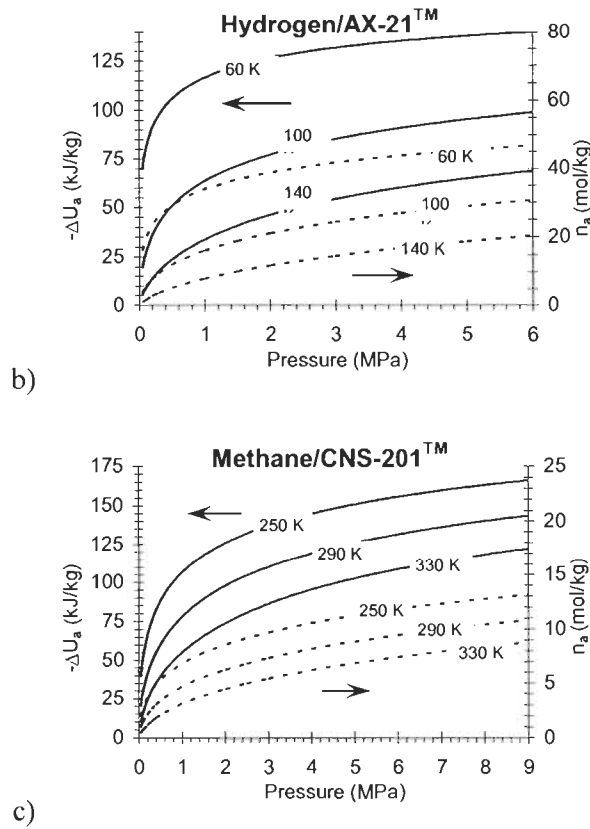


Figure 3. Internal energy of adsorption $-\Delta U_a$ (solid line) and adsorbed amount n_a (dashed line) for $N_2/C034$ (a), $H_2/AX-21^{TM}$ (b) and $CH_4/CNS-201^{TM}$ (c)

4. Adsorption Process Simulations

4.1 Mass Conservation

We assume that the molar flux in and out of a volume element is only composed of gas. If the adsorption or desorption rate are sufficiently slow so that the diffusion effects in pores can be neglected, the adsorbate mass conservation equation can be written as:

$$\frac{dn_{tot}}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out}, \quad (31)$$

where \dot{n}_{in} and \dot{n}_{out} are the gas mass flow rate entering or leaving the volume. The total amount of adsorbate in the system, n_{tot} , is composed the bulk gas in V_g and the adsorbed

gas in V_a . The volume V_g , expressed in m^3/kg of adsorbent, is determined by subtracting V_a from the void volume of the adsorbent and the adsorption system ($V_{v,sys}$, it includes the pore volume of the adsorbent, the interstitial space and any additional empty space of the system). The volume V_a is a constant found by model fitting and the void space of the adsorbent is calculated using the density of graphite or is measured by helium probing. The assumption of constant V_a and thus constant V_g , simplify significantly the conservation equations.

$$n_{tot} = n_g + m_s n_a = m_s [V_g \rho_g + n_a]. \quad (32)$$

Substituting Eq. (32) into Eq. (31) and taking into account that the densities of the bulk gas and the amount adsorbed gas are function of pressure and temperature, the final mass balance partial differential equation becomes:

$$m_s \left[V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} + m_s \left[V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} \right] \frac{dT}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out}. \quad (33)$$

Expressions for the derivatives of the variable n_a with respect to temperature and pressure are, respectively, Eqs. (20) and (21). The real gas properties are taken into account.

4.2 Energy Conservation

The adsorbent, the adsorbed gas and the gas phase are assumed to be in thermal equilibrium in the control volume and there is no external work. The energy rate balance can therefore be written as:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{g,in} h_{g,in} - \dot{n}_{g,out} h_{g,out}, \quad (34)$$

where \dot{Q} is the heat transfer rate over the boundary of the control volume and h_g is the enthalpy of the gas entering or leaving the volume. The control volume energy, E , is the sum of that of the bulk gas, the adsorbed gas and the adsorbent:

$$E = m_s [V_g \rho_g u_g + U_a + u_s]. \quad (35)$$

Substituting Eq. (34) in Eq. (35) yields:

$$m_s \left[V_g \frac{d(\rho_g u_g)}{dt} + \frac{dU_a}{dt} + \frac{du_s}{dt} \right] = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out}. \quad (36)$$

Expressing Eq. (36) in terms of ΔU_a and deriving with respect to pressure and temperature, we finally obtain:

$$\begin{aligned} m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial T} \right)_P + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a \left(\frac{\partial u_g^o}{\partial T} \right)_P + u_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + c_s \right] \frac{dT}{dt} \\ + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial P} \right)_T + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + u_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out}. \quad (37) \end{aligned}$$

Expression for the variable n_a is given by Eqs. (18). The terms for the derivatives of ΔU_a with respect to temperature and pressure are given by Eqs. (25) and (26).

Since the derived isosteric heat is function of n_a only, an alternative form of Eq. (37) is:

$$\begin{aligned} m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial T} \right)_P + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + (\Delta \bar{h}_a^o + h_g^o) \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a c_p^o + c_s \right] \frac{dT}{dt} \\ + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial P} \right)_T + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + (\Delta \bar{h}_a^o + h_g^o) \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out}. \quad (38) \end{aligned}$$

Expression for $\Delta \bar{h}_a^0$ is given by Eq. (28).

On a macroscopic scale, the amount of adsorbed gas is determined by its interaction with the gas phase. There is no adsorbed gas flux across the control volume and the adsorption volume V_a is assumed constant. In this context, only the internal energy of the adsorbed gas is required, the enthalpy of adsorption does not need to be defined.

4.3 Conservation Equations with Adsorption Kinetics

For very high desorption or adsorption rate with large adsorbent particles, the adsorption kinetics inside the pore should be considered. The chemical potential driving force model, the Fickian diffusion model, or the simpler Linear Driving Force (LDF) model were developed for this purpose (Sircar and Hufton, 2000). However, these models require the experimental determination of diffusion factors or the mass transfer coefficients that are functions of temperature and amount adsorbed. The LDF model equation is:

$$\frac{d\bar{n}_a}{dt} = k_L (n_a^* - \bar{n}_a), \quad (39)$$

where n_a^* is the equilibrium adsorbed gas (given by Eq.(18) and noted n_a until now), \bar{n}_a is the average amount adsorbed in the pores and k is the effective LDF mass transfer coefficient (to be experimentally determined). The mass conservation equation becomes:

$$m_s V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dt} + m_s V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \frac{dT}{dt} + \frac{d\bar{n}_a}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out}, \quad (40)$$

and the energy balance equation becomes:

$$\begin{aligned}
& m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial T} \right)_p + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_p \right] + \bar{n}_a c_p^0 + c_s \right] \frac{dT}{dt} + (\Delta \bar{h}_a^0 + h_g^o) \frac{d\bar{n}_a}{dt} \\
& + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial u_g}{\partial P} \right)_T + u_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] \right] \frac{dP}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out}
\end{aligned} \tag{41}$$

5. Comparison with Experimental Data

We compare the solution of the equilibrium mass and energy equations, (30) and (34), with experimental nitrogen desorption data previously published by (Czerny, 2005). In their experiments, the system consisted of a three litre stainless steel cylinder filled with one kilogram of granular activated carbon C034, the same carbon used in reference (Czerny et al., 2005) for the model parameterization. The reservoir, filled with nitrogen to an initial equilibrium state of 3.5 MPa and 271 K, was emptied in 4.5 minutes while monitoring the temperature and the pressure inside. The data are shown in Figure 4. Heat leaks from the ambient to the activated carbon reservoir were present. However, the discharge period being relatively short these experiments constitute a reasonable comparison basis for simulating adiabatic desorption. Due to rapid desorption, the diffusion rate outside the pore is not negligible (in their data, atmospheric pressure is reached in 4.5 minutes but the lowest temperature is reached in 6.5 minutes). However, the final temperatures constitute a good basis of comparison for local equilibrium simulations.

The mass and energy balance equations, (33) and (37), were calculated with the COMSOL Multiphysics™ software. The nitrogen gas phase properties were calculated from the NIST12 software package (Lemmon et al. 2000) and the heat transfer rate was set to zero. The specific heat of activated carbon was calculated with the Tarasov

equation using three Debye temperatures (Pyda et al. 1998). Figure 4 illustrates the results of desorption test from 3.5 MPa and 271 K and the corresponding numerical simulation.

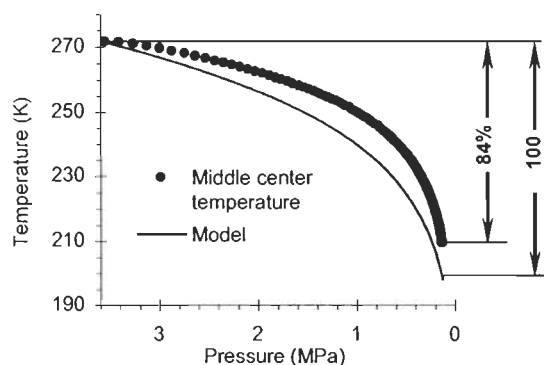


Figure 4. Simulated (solid line) and experimental (dots) nitrogen desorption from activated carbon C034.

The total temperature drop measured during experiments is about 84% of the temperature drop obtained with the corresponding adiabatic desorption simulation. This is very reasonable considering the experimental error and the fact that the system suffers from heat leaks.

6. Summary and Conclusions

Expressions for the mass and energy balance equations for hydrogen, nitrogen and methane adsorption on activated carbon over large temperature and pressure ranges in the supercritical region are developed. We use directly the internal energy of the adsorbed gas in the energy rate balance without neglecting the adsorption volume or referring to the adsorbed gas pressure and enthalpy.

The expressions for the internal energy, grand potential, differential energy of adsorption and specific heat are derived using solution thermodynamics (Myers and Monson, 2002). To be rigorous, these derivations require the assumption of constant adsorption volume.

The independent variable fugacity was replaced with pressure, a valid approximation for the supercritical temperature range studied, even when fugacity differs significantly from pressure. The thermodynamic variables were calculated using a modified Dubinin-Astakhov micropore-filling model developed for this purpose. The relative simplicity of the five-parameter model is an advantage for the derivation of the thermodynamic properties.

The resulting expressions are functions of pressure and temperature, ready to include in the conservation equations. The isosteric heat of adsorption (defined with the perfect gas enthalpy as the reference state) is a function of adsorption loading only. Hence, the total internal energy of the adsorbed phase can also be calculated from the perfect gas enthalpy and the integral of the isosteric heat from 0 to the amount adsorbed.

The mass and energy rate balance equations for an adsorbate/adsorbent pair were obtained for both equilibrium and rapid adsorption (adsorption kinetics is calculated using the Linear Driving Force model). Considering that there is only bulk gas flux out of the control volume and that the adsorption volume is constant, only knowledge of the adsorbed gas internal energy is required. Finally, simulations are shown to be in agreement with nitrogen desorption experiments.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support of Natural Resources Canada, Le Fond québécois de la recherche sur la nature et les technologies and of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We thank Annalise Czerny and Ricardo Paggiaro for useful discussions.

Appendix

Isosteric Heat: Assumptions

The isosteric heat expression in its final form (Eq. (4)) originates from the following Clausius-Clapeyron type equation (Gregg and Sing, 1982; Steele, 1974):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = \frac{\Delta \bar{h}_a}{T \left[\left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right)_{T,P} - v_g \right]}, \quad (\text{A1})$$

where the isosteric heat ($-\Delta \bar{h}_a$) is defined in reference to the equilibrium bulk gas enthalpy,

$$\Delta \bar{h}_a \equiv \left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a}\right)_{T,P} - h_g \right] \text{ or } \Delta \bar{h}_a = T \left[\left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a}\right)_{T,P} - s_g \right]. \quad (\text{A2})$$

To obtain the final form (Eq. (4)), it is assumed that,

$$\left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a}\right)_{T,P} \approx 0. \quad (\text{A3})$$

This assumption is generally made by arguing that the specific volume of the adsorbed phase is negligible compared to the specific volume of the gas (Gregg and Sing, 1982; Steele, 1974). At high pressure and relatively low temperature, this assumption may not be verified. However, we argue that if the adsorption volume is considered constant in the calculation of the absolute adsorption (like it is done in the companion paper), Eq. (A3) is valid, no matter what is the value of the specific volume of the adsorbed gas. Hence, Eq. (A1) becomes:

$$T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a} = - \frac{\Delta \bar{h}_a}{v_g}. \quad (\text{A4})$$

If the perfect gas assumption is used, Eq. (A4) can be simplified into Eq. (A5):

$$\Delta \bar{h}_a = -RT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{n_a}. \quad (\text{A5})$$

In cases where the perfect gas assumption is not valid, the second option is to use the compressibility factor. Hence, we get Eq. (4):

$$\Delta \bar{h}_a = -ZRT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{n_a}; \quad (4 \text{ or } \text{A6})$$

however, since the compressibility factor depends on temperature and pressure, this expression becomes difficult to integrate in Eq. (3).

Isosteric Heat: an Alternative Definition

We propose to use the fugacity to describe the specific volume of the real gas,

$$v_g = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{A7})$$

Hence,

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a} = \frac{\Delta \bar{h}_a}{-RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T}. \quad (\text{A8})$$

An alternative definition for the isosteric heat of adsorption would be to use the perfect gas enthalpy at 1 atm as the reference instead of the bulk gas enthalpy,

$$\Delta \bar{h}_a^0 \equiv \left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} - h_g^0 \right]. \quad (\text{A9})$$

Hence,

$$\Delta \bar{h}_a = \Delta \bar{h}_a^0 - (h_g - h_g^0). \quad (\text{A10})$$

Using fugacity, the second term of Eq. (A10) can be formulated as

$$h_g - h_g^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{A11})$$

From Eqs. (A8), (A10) and (A11), the Clausius-Clayperon type equation becomes:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a} = \frac{\Delta \bar{h}_a^0 + RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P}{-RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T}. \quad (\text{A12})$$

From Eq. (A12),

$$\Delta \bar{h}_a^0 = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a} + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P \right]. \quad (\text{A13})$$

From the differential of the logarithm of fugacity, and since the pressure of the bulk gas in equilibrium can be express as a function of n_a and T ,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{n_a} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a} + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{A14})$$

Hence, the alternative isosteric heat can be expressed as:

$$\Delta \bar{h}_a^0 = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{n_a} \right]. \quad (\text{A15})$$

This form of isosteric heat is coherent with the thermodynamic formalism used in this article.

$$\Delta \bar{h}_a^0 = \Delta \bar{u}_a - RT = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{n_a} \right]. \quad (\text{A16})$$

The real gas assumption has two consequences: the reference state is of the perfect gas and the isosteric heat is calculated using fugacity. As demonstrated in section 3.2, even in cases where they are very different, using the pressure instead of the fugacity does not affect significantly the differential energy of adsorption in the range studied, thus, the isosteric heat value.

Determination of the Internal Energy of Adsorption from the Grand potential

$$\Omega_a = \Omega_c - \omega_s, \quad (\text{A17})$$

where ω_s is the grand potential of the clean adsorbent in vacuo.

$$f_s = \omega_s. \quad (\text{A18})$$

From Eq. (7) and (8):

$$F_c = \Omega_c + \mu n_a. \quad (\text{A19})$$

From Eqs. (A17), (A18) and (A19), the Helmholtz free energy is

$$F_c = \Omega_a + n_a \mu + f_s. \quad (\text{A20})$$

From Eqs. (10) and (A20), the internal energy of the condensed phase is:

$$U_c = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{F_c}{T} \right]_{n_a, V} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Omega_a}{T} \right]_{n_a, V} - n_a T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mu}{T} \right]_{n_a, V} + u_s. \quad (\text{A21})$$

Furthermore,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f^0}, \quad (\text{A22})$$

where the superscript 0 refers to the 1 atm reference state. The standard enthalpy of the bulk gas is:

$$h_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mu^0}{T} \right], \quad (\text{A23})$$

and

$$h_g^0 = u_g^0 + RT. \quad (\text{A24})$$

Finally, from Eqs. (A21) to (A24):

$$\Delta U_a = U_c - u_s - n_a u_g^0 = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Omega_a}{T} \right]_{n_a, V} - n_a RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a, V} + n_a RT. \quad (\text{14 or A25})$$

Nomenclature

- c_p^0 Specific heat of the perfect gas at 1 atm and temperature T (J/mol*K)
- c_s Specific heat of the adsorbent (J/kg*K)
- E Total energy the adsorption system (J)

f	Fugacity of the bulk gas in equilibrium with the adsorbed phase (Pa)
f_s	Specific Helmholtz free energy of the adsorbent (J/kg)
F_c	Helmholtz free energy of the condensed phase (per unit mass of adsorbent) (J/kg)
h_a	Specific adsorbed phase enthalpy (J/mol)
$-\Delta\bar{h}_a$	Isosteric heat of adsorption (J/mol)
h_g	Specific enthalpy of the bulk gas (J/mol)
h_g^0	Specific enthalpy of the perfect gas at 1 atm and temperature T (J/mol)
$h_{g.in}$	Specific enthalpy of the gas entering the adsorption system (J/mol)
$h_{g.out}$	Specific enthalpy of the gas leaving the adsorption system (J/mol)
k	Effective LDF mass transfer coefficient (1/s)
m_s	Mass of the adsorbent (kg)
n_a	Absolute adsorption (per unit mass of adsorbent) (mol/kg)
n_a^*	Equilibrium amount of absolute adsorbed gas used in adsorption kinetic simulations (per unit mass of adsorbent) (mol/kg)
\bar{n}_a	Average amount of absolute adsorbed gas in the pores used in adsorption kinetic simulations (per unit mass of adsorbent) (mol/kg)
n_g	Mass of the bulk gas in equilibrium with the adsorbed phase (mol)
n_{ex}	Excess adsorption (mol/kg)
n_{max}	Limiting adsorption, corresponding to the maximum filling of the entire volume of adsorption space (adsorption model) (mol/kg)
n_{tot}	Total amount of adsorbate introduced in the system (mol)
\dot{n}_{in}	Flow rate of the gas entering the adsorption system (mol/s)
\dot{n}_{out}	Flow rate of the gas leaving the adsorption system (mol/s)
P	Equilibrium pressure (Pa)
P_0	Saturation pressure of the vapour at temperature T or pseudo-saturation pressure (adsorption model) (Pa)
P^0	Reference state pressure: 1 atmosphere
\dot{Q}	Heat transfer rate over the boundary of the control volume (J/s)

R	Universal gas constant (8.314 J/mol*K)
ΔS_a	Entropy of the adsorbed gas relative to the entropy of the perfect gas state at 1 atm and the same temperature (per unit mass of adsorbent) (J/kg*K)
S_c	Entropy of the condense phase (adsorbent + adsorbed gas; per unit mass of adsorbent) (J/kg*K)
s_g^0	Specific entropy of the perfect gas at 1 atm and temperature T (J/mol*K)
T	Equilibrium temperature (K)
u_a	Specific internal energy of the adsorbed phase (J/mol)
$\Delta \bar{u}_a$	Differential energy of adsorption (J/mol)
U_a	Internal energy of the adsorbed gas (per unit mass of adsorbent) (J/kg)
ΔU_a	Internal energy of the adsorbed gas relative to the energy of the perfect gas state at 1 atm and the same temperature (per unit mass of adsorbent) (J/kg)
U_c	Internal energy of the condense phase (adsorbent + adsorbed gas; per unit mass of adsorbent) (J/kg)
u_g	Specific internal energy of the bulk gas (J/mol)
u_g^0	Specific internal energy of the perfect gas at 1 atm and temperature T (J/mol)
u_s	Specific internal energy of the adsorbent (J/kg)
V	Volume of the condensed phase (constant) (per unit mass of adsorbent) (m ³ /kg)
V_a	Adsorption volume (per unit mass of adsorbent) (m ³ /kg)
V_g	Volume of the bulk gas phase (per unit mass of adsorbent) (m ³ /kg)
$V_{v,sys}$	Total void volume of the adsorption system (including the pore volume of the adsorbent, the interstitial space, and any additional empty space). (m ³ /kg)
Z	Compressibility factor
α	Enthalpic contribution to characteristic free energy of adsorption ($\varepsilon=\alpha+\beta T$) (adsorption model) (J/mol)
β	Entropic contribution to characteristic free energy of adsorption ($\varepsilon=\alpha+\beta T$) (adsorption model) (J/mol*K)
ε	Characteristic free energy of adsorption (D-A model) (J/mol)
μ	Chemical potential of the equilibrium bulk gas (J/mol)
μ_s	Chemical potential of the adsorbent (J/kg)

ρ_g	Density of the bulk gas in equilibrium with the adsorbed phase(mol/m ³)
Ω_a	Grand potential of the adsorbed phase (per unit mass of adsorbent) (J/kg)
Ω_c	Grand potential of the condensed phase (adsorbent + adsorbed gas; per unit mass of adsorbent) (J/kg)
ω_s	Specific grand potential of the clean adsorbent in vacuum (J/kg)

References

Basumatary, R., P. Dutta, M. Prasad and K. Srinivasan, "Thermal Modeling of Activated Carbon Based Adsorptive Natural Gas Storage System," *Carbon*, **43**, 541-549 (2005).

Batos-Neto, M., A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo and C.L. Cavalcante Jr., "A Theoretical and Experimental Study of Charge and Discharge Cycles in a Storage Vessel for Adsorbed Natural Gas," *Adsorption*, **11**, 147-157 (2005).

Bénard P. and R. Chahine, "Modeling of Adsorption Storage of Hydrogen on Activated Carbons," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 849-855 (2001).

Bénard, P. and R. Chahine, "Modeling of High-Pressure Adsorption Isotherms above the Critical Temperature on Microporous Adsorbents: Application to methane," *Langmuir*, **13**, 808-813 (1997).

Chang, K.J. and O. Talu, "Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge," *Appl. Therm. Eng.*, **16**(5), 359-374 (1996).

Cruz, P., J.C. Santos, F. D. Magalhães and A. Mendes, "Cyclic Adsorption Separation Processes: Analysis Strategy and Optimization Procedure," *Che. Eng. Sci.*, **58**, 3143-3158 (2003).

Czerny A.M., P. Bénard and R. Chahine, “Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling,” *Langmuir*, **21**, 2871-2875 (2005).

Czerny, A.M., *Effets thermiques dans les systèmes d'adsorption*. Chapter 6, M.Sc. Thesis, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, QC, Canada, 2005.

Gregg, S. J., K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Chapter 1, Academic Press, London, 1982.

Himeno S., T. Komatsu and S. Fujita, “High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons,” *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 369-376 (2005).

Lemmon E.W., A.P. Peskin and M.O. McLinden and D.G. Friend, *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12*, Version 5.0, US. Secretary of Commerce, Washington, DC, 2000.

Mota, J.P.B., A.E. Rodrigues, E. Saadjan and D. Tondeur, “Dynamics of Natural Gas Adsorption Storage Systems Employing Activated Carbon,” *Carbon*; **35** (9), 1259-1270 (1997).

Mota, J.P.B., I.A.A.C. Esteves and M. Rostam-Abadi, “Dynamic Modelling of an Adsorption Storage Tank Using a Hybrid Approach Combining Computational Fluid Dynamics and Process Simulation,” *Comput. Chem. Eng.*, **28**, 2421-2431 (2004).

Myers A.L., “Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials,” *AiChE J.*, **48**, 145-160 (2002).

Myers A.L. and P.A. Monson, "Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment," *Langmuir*, **18**(26), 10261-10273 (2002).

Poirier E., R. Chahine, P. Bénard, L. Lafi, G. Dorval-Douville, P.A. Chandonia, "Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes," *Langmuir*; **22**(21), 8784-8789 (2006).

Pribylov, A.A., I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovstova and S.M. Kalashnikov, "Thermodynamic Parameters of Excess and Absolute Adsorption of CH₄ and SF₆ on Carbons," *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **49** (12), 1993-1999 (2000).

Pyda M., M. Bartkowiak and B. Wunderlich, "Computation of Heat Capacities of Solids Using a General Tarasov Equation", *J. Thermal. Anal.*, **52**, 631-656 (1998).

Roussel T, R. J.-M. Pellenq, M. Bienfait, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, F. Béguin and M. Johnson, "Thermodynamic and Neutron Scattering Study of Hydrogen Adsorption in Two Mesoporous Ordered Carbons," *Langmuir*; **22**(10), 4614-4619 (2006).

Sircar S. and Hufton J.R., "Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work?" *Adsorption*, **6**, 137-147 (2000).

Steele W.A., "The Interaction of Gases with Solid Surfaces," vol 3, *Topic 14. Properties of Interfaces*, D.H. Everett (Ed.), *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, D.D. Eley, F.C. Tompkins (Eds.), Ch. 3, Pergamon Press, Oxford, 1974.

Teng Y., R.Z. Wang and J.Y. Wu, "Study of the Fundamentals of Adsorption Systems," *Appl. Therm. Eng.*, **17**(4), 327-338 (1997).

Walton K.S. and M.D. LeVan, "Consistency of Energy and Material Balances for Bidisperse Particles in Fixed-Bed Adsorption and Related Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*; **42**, 6938-6948 (2003).

Zhou Y. and L. Zhou, "Experimental Study on High-Pressure Adsorption of Hydrogen on Activated Carbon," *Sci. China (Ser. B)*, **39**(6), 598-607 (1996).

Zhou, Y.-P., S.-P. Bai, L. Zhou and B. Yang, "Studies on the Physical Adsorption Equilibria of Gases on Porous Solids over a Wide Temperature Range Spanning the Critical Region – Adsorption on Microporous Activated Carbon," *Chin. J. Chem.*, **19**, 943-948 (2001).

Article 3

« Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system »

L'article a été accepté pour publication avec corrections mineures dans la revue *AIChE Journal* (John Wiley & Sons, Inc) le 23 janvier 2009.

Nous avons étudié la performance d'un système de stockage d'hydrogène par adsorption pour les véhicules. La capacité de stockage d'hydrogène et les performances thermiques d'un réservoir de 150 L contenant du charbon actif Maxsorb MSC-30TM (surface spécifique $\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été étudiées sur une plage de températures de 60 à 298 K et à des pressions allant jusqu'à 35 MPa. Nous avons considéré le système de façon globale, sans nous attarder à un design particulier. Il est possible d'y stocker 5 kg d'hydrogène à des pressions de 7.8, 15.2 et 29 MPa pour des températures respectivement de 80, 114 et 172 K, lorsqu'on récupère l'hydrogène résiduel à 2.5 bars en le chauffant. La simulation des phénomènes thermiques nous a permis d'analyser le refroidissement nécessaire lors du remplissage, le chauffage lors de la décharge et le temps de dormance. Idéalement, il faudrait pré-refroidir l'hydrogène, pré-refroidir le réservoir de charbon et évacuer la chaleur d'adsorption tout au long du remplissage. Si la réfrigération est faite par l'intermédiaire d'azote liquide (efficacité de liquéfaction de l'azote liquide $\approx 30 \%$ de l'idéal), l'énergie totale dépensée en compression et en réfrigération lors du stockage par adsorption peut se rapprocher de l'énergie nécessaire à la liquéfaction de l'hydrogène. Pour une décharge en continu à $1200 \text{ L}_{\text{std}}/\text{min}$, un chauffage de 500 W permet de décharger pratiquement tout l'hydrogène contenu dans le réservoir. Sans chauffage, la capacité nette de stockage est affectée sensiblement. Enfin, le temps de dormance peut atteindre quelques semaines pour un système ayant une super-isolation et une pression maximale de 35 MPa.

This is a preprint of an article accepted for publication in *AIChE Journal* ©2008 John Wiley & Sons, Inc.

Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system

M.-A. Richard*, D. Cossement, P. A. Chandonia and R. Chahine

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières

3351, boulevard des Forges, C.P. 500 Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7 Canada.

and

D. Mori, K. Hirose

Toyota Motor Corporation, Fuel Cell System Development Div., Higashifuji Technical

Center 1200, Mishuku, Susono, Shizuoka, 410-1193, Japan

Abstract

Using modeling and thermal simulations, the feasibility of an adsorption-based hydrogen storage system for vehicles is evaluated. The hydrogen storage capacity of a 150 L tank filled with a high surface-area activated carbon is mapped for temperatures from 60 to 298 K and pressures up to 35 MPa. The thermal simulations are verified using experiments. For a storage capacity target of 5 kg, the adsorption-based storage system will offer a storage advantage over the cryogenic gas storage if the residual mass of hydrogen in the tank is retrieved by heating. For a discharge rate of 1.8 g/s, the required heat is of the order of 500 W. The net energy requirements for the refueling has contributions from compression, pre-cooling and tank cooling and can approach that for

* Corresponding author. Tel: +1-819-376-5108. Fax: +1-819-376-5164. E-mail address: marc-andre.richard@uqtr.ca (M.-A. Richard)

liquid hydrogen storage. With a good insulation and a maximum tank pressure of 35 MPa, the dormancy period can be extended to several weeks.

Environmental and Energy Engineering

Keywords: hydrogen storage; adsorption; activated carbon; thermal effect; simulation

Introduction

Owing to its clean combustion and high heating value (HHV), hydrogen is widely recognized as one of the most appealing environmental friendly energy carriers, which could progressively supersede the conventional non-renewable energy sources, such as gasoline. A serious challenge in utilizing hydrogen for energy storage, especially in the context of onboard transportation applications, is its limited volumetric energy density. In hydrogen fuel-cell vehicle (FCV) demonstration programs, hydrogen is generally stored onboard in high pressure cylinders with pressures up to 70 MPa and to a lesser extent in liquid form. These storage technologies fail to meet the targets set by the US Department of Energy.¹ Significant research and development efforts are, therefore, being pursued globally, in order to improve the efficiency and economics of onboard hydrogen storage systems and to make hydrogen-powered FCVs competitive with internal combustion engines. The sorption of hydrogen on or in a solid substrate, relying either on physisorption or chemisorption or even a combination of both offers a potential alternative means of storing hydrogen. Hydrogen storage via physisorption on porous materials, such as activated carbon, carbon nanostructures and metal organic frameworks (MOFs) is particularly enticing due to its inherent reversibility and cyclability. Moreover,

these materials exhibit fast kinetics and operate at relatively low storage pressures. However, hydrogen physisorption at ambient temperatures on currently available porous materials leads to unacceptably low hydrogen storage densities. Acceptable densities are only attainable at cryogenic temperatures. Most adsorption studies are focused on the storage capacity of materials and do not include the actual thermal performance of storage system. The net storage capacity of an adsorption based system over wide ranges of storage pressures and temperatures as well as the system thermal requirement are important for concrete applications. In this work, we evaluate the feasibility of an adsorption-based hydrogen storage system for a FCV application with the requirements provided in Table 1. This is done by determining the net storage capacity of the system over wide temperature and pressure ranges and evaluating the performance and the thermal requirements to charge and discharge hydrogen at the desired flow rates.

Table 1: Storage system criteria

H ₂ storage capacity	5 kg
Volume	150 L
Maximum tank pressure	35 MPa
Refuelling	<5 min
H ₂ release	< 1.8 g/s
Discharge pressure	0.25 MPa
Dormancy	> 30 days

Our system criteria are somewhat less restrictive than the ones set by U.S. Department of Energy (DOE) for the year 2010.¹ For instance, for 2010, the DOE's target corresponds to a system refueling time of 3 minutes for 5 kg and that the system capacity should reach

45 kg m⁻³ which is equivalent to 6.75 kg of H₂ for a 150 L tank. The adsorbent used in this work is the Maxsorb MSC-30™ activated carbon, formerly known as AX-21™. It is a high surface-area activated carbon (~ 3000 m² g⁻¹) obtained from Kansai Coke and Chemical Co. Ltd. Not only that the hydrogen adsorption characteristics of AX-21™ are well-known, but also the material is readily available in bulk quantities and is chemically inert to ambient handling. Therefore, it constitutes a good candidate for adsorption-based storage system evaluation. The experimental adsorption isotherms of hydrogen on AX-21™ have been previously measured and fitted with an Ono-Kondo model in the temperature range of 77 K to 298 K and for pressures of up to 6 MPa.² Bénard and Chahine adapted their model to study the storage capacity of densified AX-21™ activated carbon. Very recently, a Dubinin-Astakhov (D-A) based model has been shown to fit the hydrogen adsorption isotherms of AX-21™ measured in the temperature range 30 to 298 K and pressure of up to 6 MPa with a single set of 5 parameters.³ It is also worth noting that the model's parameters could be determined as well from only two isotherms measured at 77 K and 298 K without reducing significantly the quality of the fit.

We begin with the presentation of the adsorption model and the mapping of the net storage capacity of 150 L storage tank. The pressure requirements to reach the target hydrogen capacity of 5 kg are calculated for a wide range of temperature. The maximum tank pressure is 35 MPa in accordance with the system criteria presented in Table I. In the following section, simulations of the system thermal effects are presented. The modeled storage capacity and thermal effects are compared with experiments made with a cryogenic test bench. In the last section, the performance of the adsorption storage system

in terms of the energy expenditure while refueling, tank discharge and dormancy^a period are presented.

Storage Capacity

The hydrogen stored (n_{tot}) in an adsorption tank is present under two forms: homogeneous bulk gas (n_g) and adsorbed hydrogen (n_a) which is subjected to the gas-solid intermolecular forces. As illustrated in Figure 1, the total void volume of the adsorbent, V_v , which includes the pore volume, the interstitial space, and any additional empty space, is the sum of V_a , the space where the density is higher than that of the bulk gas and the rest of the volume not subject to gas-solid attraction, V_g , hence,

$$n_{tot} = n_a + n_g = n_a + \rho_g V_g, \quad (1)$$

where ρ_g is the density of the bulk gas. The value of V_v is typically determined by helium probing or can be calculated if the apparent density and the skeleton density of the adsorbent are known. However, even if it is expected that most of the adsorbed hydrogen is in the micropores of the activated carbon, ie. the pores having a diameters between 0.5 and 2 nm,^b the exact volume occupied by the adsorbed phase, V_a , cannot be measured and thus the absolute adsorption (n_a) cannot be directly obtained. In experiments, one instead obtains the excess adsorption (n_{ex}) which measures the additional amount of gas present in V_v due to adsorption:

^a Duration up to which the storage system can withstand the heat leaks

^b Definition of micropores of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUAC)

$$n_{ex} = n_{tot} - \rho_g V_v. \quad (2)$$

The absolute adsorption is related to excess adsorption by:

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a. \quad (3)$$

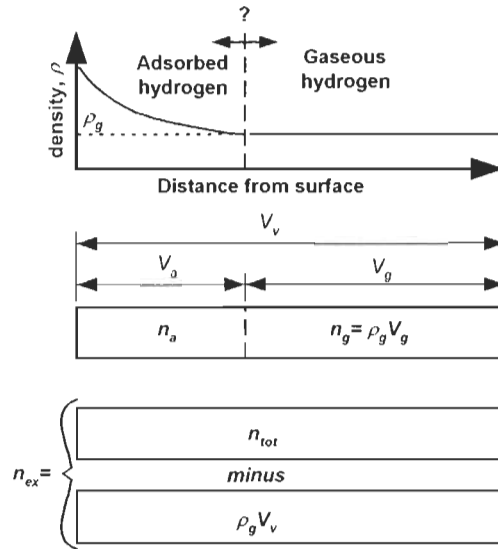


Figure 1: Absolute and excess hydrogen adsorption

Adsorption Modeling

To describe the absolute adsorption we use the modified Dubinin-Astakhov (D-A) model.³ The original D-A model is a pore filling model for adsorption of subcritical gases in microporous adsorbents. It was adapted to model adsorption of gases over large pressure and temperature ranges in the supercritical region. The modified Dubinin-Astakhov model is:³

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left[\frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right], \quad (4)$$

where, T and P are the temperature and the pressure, R is the universal gas constant, the

parameter n_{max} is the limiting adsorption in mol kg^{-1} and the parameter P_0 is the pressure corresponding to the limiting adsorption (no longer the saturation pressure since it is applied in the supercritical region). The principal modification to the original D-A model is that the parameter called characteristic free energy of adsorption, usually symbolized with ε , was replaced with the expression $\alpha + \beta T$. We believe that the parameters α and β , expressed respectively in J mol^{-1} and in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, are related to enthalpic and entropic contributions of the characteristic free energy of adsorption.^{3,4} This modification allowed a threefold reduction of the standard error of fitting experimental adsorption data of the $\text{H}_2/\text{AX-21}^{\text{TM}}$ system over a wide temperature and pressure range in the supercritical region. It also made it possible to fit the model's parameters using only two isotherms measured at 77 K and 298 K without significantly reducing the quality of the fit over the whole temperature range. The four model parameters (n_{max} , α , β and P_0) and V_a , have been obtained previously³ by fitting the model to the measured excess adsorption data of hydrogen on AX-21TM. For the temperature range of 30 to 298 K and pressures up to 6 MPa, the reported parameters values were: $n_{max} = 71.6 \text{ mol kg}^{-1}$, $\alpha = 3080 \text{ J mol}^{-1}$, $\beta = 18.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, $P_0 = 1470 \text{ MPa}$, and $V_a = 1.43 \text{ L kg}^{-1}$.

To ascertain the validity of these parameters in the range of higher pressures used in the present study, we verified the results by performing additional volumetric and gravimetric adsorption experiments up to a pressure of 23 MPa with a more recent sample of the AX-21TM carbon now produced under the name Maxsorb MSC-30TM. Its apparent bulk density, however, is slightly lower than that of its former appellation (270 kg m^{-3} versus 300 kg m^{-3}). In Figure 2 we present the excess adsorption of hydrogen calculated from the model with the parameters reported above and experimental excess adsorption

isotherms on Maxsorb MSC-30™ and on AX-21™. The results show excellent agreement with the experimental measurements, only a small deviation occurs at 297 K for pressure above 10 MPa where most of the hydrogen is stored in the gaseous state. The consistency of the results indicates that the model parameters determined from data up to 6 MPa are still valid at 23 MPa. Therefore, these model parameters are used to describe adsorption in this study. The volume V_v of Maxsorb activated carbon, 3.25 L kg^{-1} , was determined from the density of the bulk activated carbon (0.27 kg L^{-1}) and its skeleton density which was assumed to be that of graphite ($\sim 2.2 \text{ kg L}^{-1}$).^c Subtracting V_a , this subsequently yields the volume occupied by the bulk phase gas, V_g as 1.84 L kg^{-1} . The occurrence of a maximum in the measured excess adsorption is a typical behavior observed with decreasing temperature and/or increasing pressure and stems from the definition of excess adsorption (Eq. 3). Nearing saturation, the absolute adsorption n_a increases more slowly than the density of the bulk gas as a function of pressure.

^c It is generally accepted that for activated carbons the skeleton density is approximated with that of graphite^{5,6}

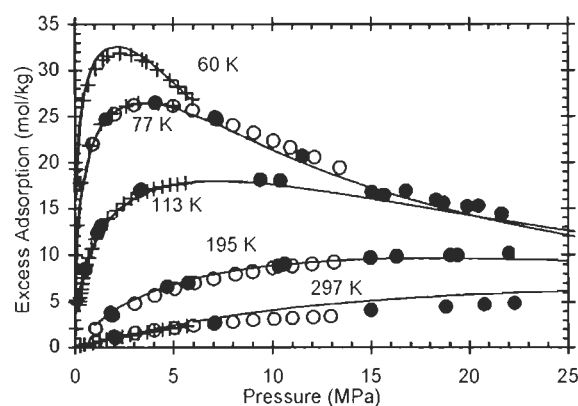


Figure 2: H₂ excess adsorption isotherms on Maxsorb MSC-30™ and AX-21™. Solid line: Modified D-A model; crosses: 0-6 MPa AX-21™ adsorption data; black dots: high pressure Maxsorb™ adsorption data (volumetric method); clear dots: high pressure Maxsorb MSC-30™ adsorption data (gravimetric method)

The same D-A type model could successfully represent hydrogen adsorption on a different activated carbon prepared by a physical activation, CNS-201™ (BET surface area of 1440 m² g⁻¹ and pores sized ranging between 0.5 and 2 nm), and a metal-organic framework, Cu₃(BTC)₂ (BET surface area of 1570 m² g⁻¹, main channel of square cross-section of 0.9 nm²). Results are illustrated in Figure 3 and the parameters are listed in Table 2. It is also shown that the model parameters could be determined from a fit to only the isotherms measured at the 77K and 296 K isotherms and still properly fit the experimental data over the whole temperature range. All the data presented in Figures 2 and 3 are in good agreement with other published works.^{2,8-11}

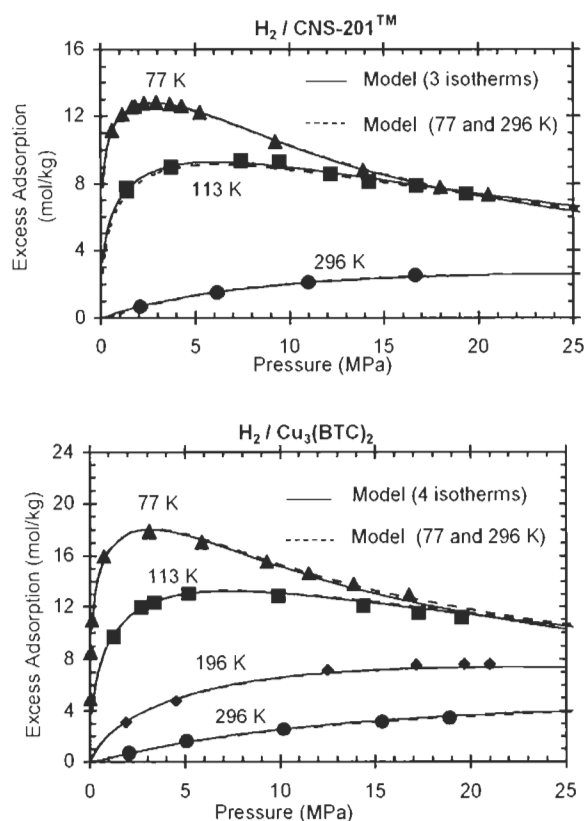


Figure 3: H₂ excess adsorption isotherms on a) CNS-201™ and b) Cu₃(BTC)₂. Black dots: experimental points; solid line: modeled isotherms; dashed line: modeled isotherms parameterized with only the 77 K and 296 K isotherm.

Table 2: Modeling parameters for the adsorption of H₂ on CNS-201™ and Cu₃(BTC)₂

	H ₂ / CNS-201™	H ₂ / Cu ₃ (BTC) ₂
n_{max} (mol kg ⁻¹)	24.5	34.7
P_0 (MPa)	2110	1290
α (J mol ⁻¹)	4750	4430
β (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	16.7	14.1
V_a (L kg ⁻¹)	0.485	0.648
bulk density (kg L ⁻¹)	~0.34	~0.46

Mapping of net storage capacity of the adsorption based system

In this section, we determine the net hydrogen storage densities in the 150 L tank containing 40.5 kg of Maxsorb MSC-30™ for different temperatures (60 to 298 K), and

pressure up to 35 MPa. The amount of hydrogen in the tank is calculated using:

$$m_{H_2} = V_{\text{tank}} \rho_{c,\text{bulk}} M (n_a + \rho_g V_g), \quad (5)$$

where V_{tank} is the volume of the tank (0.15 m^3), $\rho_{c,\text{bulk}}$ is the bulk density of the activated carbon (270 kg m^{-3}), M is the molar mass of hydrogen and n_a , the absolute amount of hydrogen adsorbed in Maxsorb MSC-30™ obtained from Eq. 4 and expressed in mol kg^{-1} . The molar density of hydrogen, ρ_g [mol m^{-3}], at a specified temperature and pressure is obtained using the modified Benedict-Webb-Rubin (MBWR) equation of state implemented within the *NIST 12 Standard database* tables.¹² At a minimum discharge pressure of 0.25 MPa, a non-negligible quantity of residual hydrogen remains in tank at low temperature. For instance, at 77 K the residual mass of hydrogen is about 1.36 kg. The net hydrogen storage capacity of the system at a particular temperature, also called delivery, is calculated by deducting this residual hydrogen. The net isothermal storage capacity in the 150 L activated carbon tank, *i.e.* the storage capacity calculated while assuming that the temperature remains constant during discharge, is presented in Figure 4. The equivalent gravimetric hydrogen storage density of the material is shown along the right hand y-axis. The thick black line represents the break even curve where a cryogenic compressed gas 150 L tank at the specified pressure and temperature results in the same storage capacity. It shows that, with a target of 5 kg of hydrogen stored, the capacity advantage of adsorption-based storage over cryogenic compressed gas is small and even disappears below 93 K.

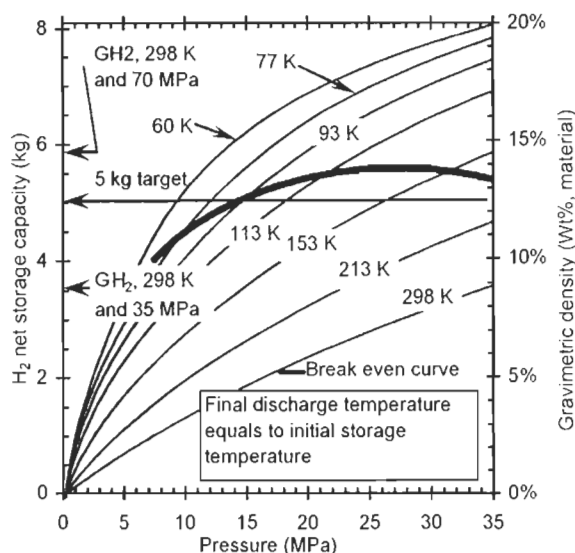


Figure 4: Isothermal net H₂ storage capacity of a 150 L tank filled with Maxsorb MSC-30™ activated carbon (heating up to initial temperature for discharge, outlet pressure is 0.25 MPa). The curve where a cryogenic compressed gas at the specified pressure and temperature would result in the same storage capacity (break even curve) and the amount of gas stored by compression at 35 and 70 MPa and room temperature also presented.

Bhatia and Myers studied the optimal temperature corresponding to maximum delivery for adsorptive storage.¹³ Particularly for a storage pressure of 3 MPa, a residual pressure of 0.15 MPa, and assuming isothermal discharge, they calculated that the optimal hydrogen storage temperature for an idealized homogeneous activated carbon is approximately 115 K. Using the same AX-21™ data,² they obtained an optimal temperature of about 100 K for n_{ex} and n_a (*i.e.* the temperature that maximizes the difference between the initial amount n_{ex} or n_a at 3 MPa and the final amount at 0.15 MPa). Figure 5 shows their results in dashed line and, in solid line, our results for the same conditions using Eqs. 1, 2 and 4 to calculate the delivery for n_{ex} , n_a and n_{tot} . The excess delivery is in agreement with their results. The optimal absolute delivery is slightly shifted to lower temperature; this is mainly due to the fact that different values of V_a are

assumed. However, if in addition we consider the bulk hydrogen gas stored in the interstitial space and the large pores, the net storage capacity (*i.e.* total delivery) increases with the inverse of temperature.

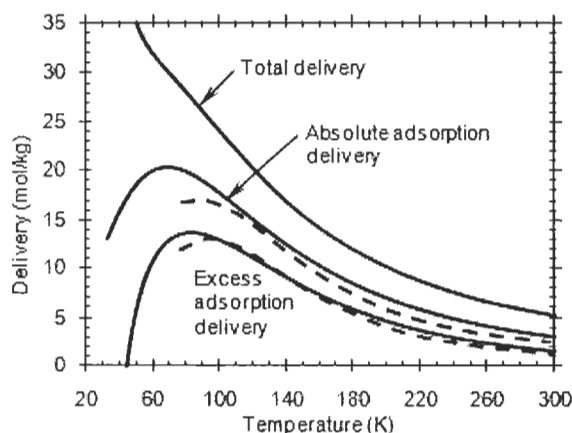


Figure 5: Isothermal delivery for a storage pressure of 3 MPa and a discharge pressure of 0.15 MPa. Our results are illustrated with solid lines and the results reported by Bhatia and Myer¹³ are in dashed lines.

Although the storage capacity is often calculated assuming isothermal discharge, it is important to note that the tank temperature is likely to vary during discharge. Since desorption is endothermic, the temperature will decrease if the tank is adiabatically discharged. Heating, supplied by either heat leaks or a heating system, is necessary to keep the temperature constant. From a net storage capacity point of view, it would be much more interesting to further heat the tank to reduce the residual hydrogen at 0.25 MPa. In the 150 L tank, the residual mass at this pressure drops from 1.36 kg at 77 K to, respectively, 0.75, 0.23, 0.09 and 0.03 kg at 100, 150, 200, and 298 K. A temperature of about 200 K is sufficient to discharge most of the hydrogen. The storage capacity of a system with a final discharge temperature of 298 K is shown in the Figure 6. The 5 kg target can be reach at a much lower filling pressure. It can be seen that below 15 MPa, the

net 5 kg target is reached below 113 K. Lower the temperature, higher is the hydrogen storage. With heating, adsorption-based storage provides a larger capacity than cryogenic compressed gas.

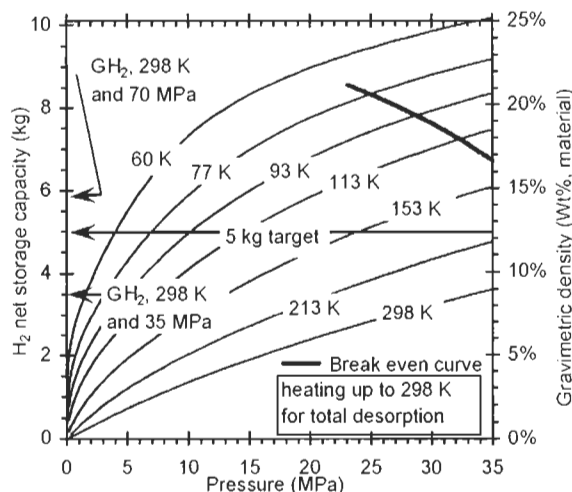


Figure 6: Net H₂ storage capacity of a 150 L tank filled with Maxsorb MSC-30™ activated carbon (heating up to 298 K for discharge, outlet pressure is 0.25 MPa).

To conclude this section, we find that the adsorption capacity of commercially available Maxsorb MSC-30™ is sufficient to reach the 5 kg target, provided that the 150 L reservoir is heated up to 200 K during discharge. Also, it is clear from our results that the lower the storage pressure and the net storage requirement, the larger is the advantage of adsorption storage over compressed cryogenic gas. Our target cannot be reached at room temperature with the tested activated carbon, even at 35 MPa. For practical design reasons, the rest of the study is limited to temperatures higher than liquid nitrogen. In the following sections, we, therefore, restrict the study to the three following temperatures:

80, 114 and 172 K.^d For a final discharge temperature of 298 K, the required pressures to reach the 5 kg target are, respectively, 7.8, 15.2 and 29 MPa. For isothermal storage, i.e., when the initial and final temperature of the storage tank remains the same, these pressures rise to respectively, 12.5, 18.5 and 31 MPa.

Thermal effects in the adsorption system

Simulation of thermal effects

The simulations of the thermal effects during filling and discharge cycles are a valuable tool for the design of efficient adsorption-based gas storage systems. Significant insights on the thermal behavior of the storage system, such as the cooling requirement during charging, heating during discharge, the dormancy period, etc., can be derived from the thermal simulation studies. Little work has been carried out in this area in relation to hydrogen storage systems.¹⁵⁻²⁰ Storage, cooling requirements and the dormancy of an adsorption-based system was studied by Ahluwalia *et al.*²⁰ They utilized the model for AX-21™ originally derived by Bénard and Chahine.² However, the details of the simulations are not yet published. Most of the other studies were restricted to the ambient and sub-ambient temperature ranges only.^{15,17-19} With the presently available adsorbents, it is clear that the hydrogen adsorption-based storage system capacity in the room temperature range is not sufficient for a vehicular application. Furthermore, these studies were carried out for specific design and/or operating conditions. In this study, we intend

^d These temperatures are 2 to 3 degrees higher than the normal boiling temperatures of nitrogen, methane and ethylene, respectively. They represent the stages of the cascade cryogenic liquefaction cycles presented by Barron.¹⁴

to provide a comprehensive simulation of a prototypical adsorption based storage system, which is achieved by a simpler simulation in terms of heat conduction and temperature profiles. Also, we stay as general as possible within the limits of the targets presented in Table 1. Since we also study the cryogenic temperature range and a very large pressure span, we consider temperature and pressure dependence of thermodynamic properties, real gases properties, variable isosteric heat, etc. These are developed in a prior work by Richard *et al.* and used in this study.⁴ Following conditions are used in the thermal simulations:

1. The adsorption tank is considered as a single element reservoir that contains 40.5 kg of activated carbon. The adsorbed hydrogen and the gaseous hydrogen are in thermal equilibrium. We do not include a specific tank design with parameters, such as the temperature or pressure gradient inside the tank, the presence of a heat exchanger or a heat transfer medium, etc.

2. Ideally, the adsorbent should be thermally insulated from the container. The impact of the heat transfer to or from a container would be significant in non-isothermal processes. Therefore, the system characteristics will be calculated for the two following limiting cases: a) the interior is insulated from the container and b) the container is in thermal equilibrium with the adsorbent. The reality, dictated by the tank design, stands between these two cases. The mass of the prototypical container is 69 kg and is made of carbon fibers.^c The temperature dependant specific heat capacity of carbon fiber epoxy composite is taken from the literature²² and can be fitted by the following relation:

^c Based on the mass of a 35 MPa H₂ cylinder from Dynetek Industries Ltd.²¹

$$c_c = 38 + 3T \quad (\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \quad (6)$$

3. The adsorption process is assumed to occur under equilibrium and that the diffusion of hydrogen in and out of the adsorbent pore is instantaneous. This assumption holds good for moderate flow rate processes, such as discharge. For high flow-rates, such as in refueling, the mass-transfer resistance inside the pores induces a delay before the equilibrium temperature and pressure are reached. However, this should not affect the overall cooling requirements or final temperatures.

4. Given the large temperature and pressure ranges involved in the simulation, we take into account the real gas properties of the bulk phase, such as internal energy, enthalpy and density. They are obtained from the *NIST 12 Standard database* tables.¹²

5. The specific heat capacity of activated carbon is assumed to be the same as that of the graphite. The analytical expression for the temperature dependence of the graphitic specific heat capacity is taken from Pyda *et al.*²³

6. Heat leaks from the environment have to be considered, especially in cryogenic systems. A super insulation is assumed, with heat leaks of the order of a few Watts. Such heat leaks affect the dormancy period but are negligible compared to the heat of adsorption during filling and discharge processes which take place within a relatively short period of time.

7. The ortho-para conversion of hydrogen is not taken into account. The hydrogen is considered normal with a composition of 25% para and 75% ortho forms. At temperatures higher than 77 K, the energy released during the conversion from normal hydrogen to equilibrium hydrogen is less than 10% of the average isosteric heat of

adsorption, therefore it is neglected.

For the calculation of the heat and mass balance, we use the absolute amount of hydrogen adsorbed per unit mass of adsorbent, n_a , given by Eq. 4. The mass conservation equation for the hydrogen is given by:

$$\underbrace{m_s V_g \frac{d\rho_g}{dt}}_{\text{Gas_phase_variation}} + \underbrace{m_s \frac{dn_a}{dt}}_{\text{Adsorbed_phase_variation}} = \underbrace{\dot{n}_{in}}_{\text{Gas_in}} - \underbrace{\dot{n}_{out}}_{\text{Gas_out}}, \quad (7)$$

where, m_s is the mass of activated carbon in kg, ρ_g is the molar density of hydrogen [mol m^{-3}] and \dot{n}_{in} and \dot{n}_{out} are the gas flow rate entering or leaving the system expressed in mol s^{-1} . The volume bulk gas, V_g , is expressed per unit mass of adsorbent. The energy conservation equation for the adsorption tank is:

$$\underbrace{m_s V_g \frac{d(\rho_g \bar{u}_g)}{dt}}_{\text{Gas_phase}} + \underbrace{m_s \frac{dU_a}{dt}}_{\text{Adsorbed_phase}} + \underbrace{m_s c_s \frac{dT}{dt}}_{\text{Adsorbent}} + \underbrace{m_c c_c \frac{dT}{dt}}_{\text{Container}} = \underbrace{\dot{Q}}_{\text{Heat_leaks/transfer}} + \underbrace{\dot{n}_{in} \bar{h}_{g\,in}}_{\text{Gas_in}} - \underbrace{\dot{n}_{out} \bar{h}_{g\,out}}_{\text{Gas_out}}, \quad (8)$$

where c_s and c_c are, respectively, the adsorbent and the container specific heat capacity, \bar{u}_g is the gas-phase molar internal energy and $\bar{h}_{g\,in}$ and $\bar{h}_{g\,out}$ are the molar enthalpies of the gas of entering and leaving the tank. U_a is the total internal energy of the adsorbed phase per unit mass of adsorbent. The thermal properties of both the gaseous hydrogen and the adsorbed phase are function of pressure and temperature. The final partial differential equations and the derivative of the adsorbed phase properties derived from the modified D-A model are presented in the Appendix. Time dependent pressure and temperature profiles as well as heating requirements are simulated using these equations.

They are verified via the test bench experiments provided in the subsequent section.

Comparison of simulations with test bench experiments

In order to substantiate the thermal effects obtained using the simulations, we performed experiments with a cryogenic adsorption test bench consisting of a 2.5 L tank filled with 670 g of Maxsorb MSC-30™ submerged in a liquid nitrogen Dewar. The schematic of the test bench is shown in Figure 7. The LN₂ boil-off gas mass flow rate and temperature are measured to determine the heat leaks from the ambient surrounding and the heat generated during the hydrogen filling process. The temperature evolution inside the tank is measured using 8 type-K thermocouples distributed along the vertical axis and the radius. The amount of hydrogen flow in or out of the system is quantified with flow meters. The hydrogen and nitrogen lines are equipped with heat exchangers submerged in water to warm the exhaust hydrogen to allow the measurement of flow rate and pressure during the discharge with instruments that are not rated for cryogenic temperatures. The technical specifications of the test bench are summarized in Table 3.

Table 3: Test bench technical specifications

	Value / Range (accuracy)
Mass of activated carbon	670 g (± 5 g)
Activated carbon tank volume	2.5 L
Tank void volume	2.185 L
H ₂ operating pressure	Up to 10 MPa (± 0.0025 MPa)
H ₂ mass flow controller (inlet)	0-100 slpm (± 0.7 slpm)
H ₂ mass flow controller (exhaust)	0-30 slpm (± 0.2 slpm)
Type K thermocouples	(± 2.2 K)
LN ₂ volume	19 L

N ₂ mass flow meters (exhaust)	0-30 slpm (± 0.3 slpm) 0-150 slpm (± 1.5 slpm)
---	---

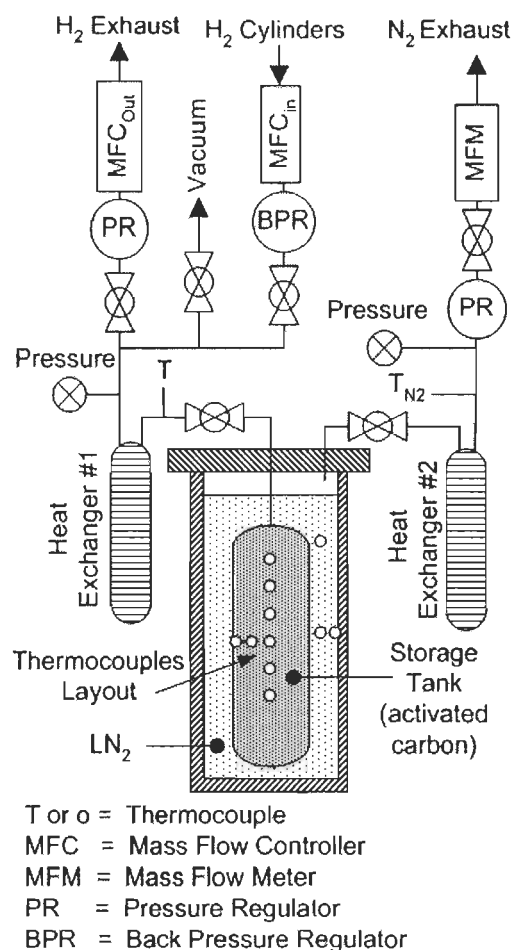


Figure 7: Schematic representation of the test bench.

Before starting the tests, the Dewar enclosing the storage tank was filled with liquid nitrogen. Once the thermal equilibrium was reached inside the tank, the Dewar was filled again with liquid nitrogen. Following this step, the heat leaks from the ambient, which tend to diminish as a function of the LN₂ level, were determined from the LN₂ temperature and boil off temperature and rate. Then, the tank was filled with hydrogen at

the specified flow rate. The additional boil-off caused by heat of adsorption evolved during hydrogen filling was measured. The dynamic pressures, temperatures, and flow-rates of the system were monitored until the new thermal equilibrium is reached. The heat leaks and the heat evolved during hydrogen filling are calculated via the heat transferred to the liquid nitrogen with the following equation:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{GN_2} [h_{GN_2} - h_{LN_2}] + m_{LN_2} c_{p, LN_2} \frac{dT_{LN_2}}{dt}, \quad (9)$$

where \dot{m}_{GN_2} and h_{GN_2} are the mass flow rate and enthalpy of the gaseous nitrogen leaving the Dewar. The other properties, h_{LN_2} , c_{p, LN_2} , T_{LN_2} and m_{LN_2} , are, respectively, the liquid nitrogen enthalpy, specific heat, temperature and mass in the Dewar. The average cylinder temperature was calculated by assuming that the hydrogen storage tank temperature profile is linear from the axis of the tank to the wall. The temperature is assumed to be the same everywhere on the tank wall.

The transient evolution of the adsorption tank pressure and average temperature during a typical adsorption test is presented in Figure 8. In this case, the tank initially at 80 K^f and 0.14 MPa was filled with hydrogen at 295 K at a rate of 16 slpm (standard liters per minute) for 27 minutes. The tank average temperature rises initially up to 103 K before returning to the initial value within 80 minutes. This characteristic behavior is caused by the low thermal conductivity of activated carbon and by the absence of an active heat

^f The LN₂ Dewar was initially at 79 K and not 77 K due to a pressure slightly higher than the atmosphere caused by the boil-off nitrogen gas circulating through a mass flow meter before it is rejected.

exchange device in the storage tank. The experimental total quantity of heat removed during this time period was $139 \text{ kJ} \pm 35 \text{ kJ}$ and the final pressure in the tank was 3.23 MPa. These experimental results were compared with simulations of isothermal filling using the same initial and filling conditions. Keeping the temperature constant, the pressure profile and the heat removal were calculated. The isothermal simulation results, 155 kJ and a final pressure of 3.16 MPa, are in agreement with the experimental results.

Figure 8 also shows the results of a dynamic simulation that provides a qualitative appreciation of the simulations. To produce this simulation, the heat evacuated from the adsorption tank is set to be 110% of the experimental value to account from the difference between 139 kJ and 155 kJ. The effect on temperature of the various metallic component of the system (steel cylinder, thermocouples, tubing, etc.) is estimated to be the equivalent to that of a thermal mass of 3.5 kg of steel. The inaccuracy of the data used to estimate the heat evacuated from the activated carbon tank to liquid nitrogen partly explains the discrepancy between the experimental and simulation curves.

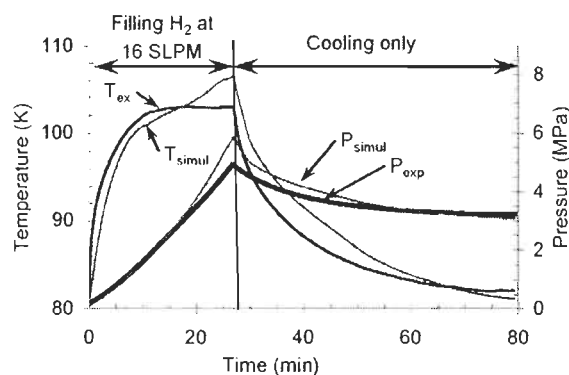


Figure 8: Adsorption storage test at 80 K from 0.14 to 3.23 MPa. Black lines refer to experiment and grey lines refer to simulation.

Thermal performance

Refuelling

In this section, we consider the cooling requirements of the 150 L activated carbon tank under various filling scenarios. The filling rate required to fill the storage tank with 5 kg of hydrogen in 5 minutes is about 11×10^3 slpm. Given the heat of adsorption involved, we should expect an appreciable rise in the temperature of the tank and thus, cooling is required. In the following we present the temperature and pressure evolution during the adiabatic filling with gaseous and liquid hydrogen, the heat evolved during isothermal filling and, finally, we evaluate the total energy requirement for compression and cooling of the various filling scenarios.

Adiabatic filling

One of the simplest refueling methods involves pre-cooling the hydrogen before it enters the storage system so that no additional cooling scheme is required inside the tank. We thus consider the case of filling the tank with hydrogen pre-cooled to 80 K, close to LN₂ temperature. The initial conditions are related to the previous discharge cycle. The initial pressure is set to 0.25 MPa and the initial temperature is set to 80, 200 and 298 K. At 80 K and 0.25 MPa, 1.36 kg of residual hydrogen is in the tank. At 200 K and 298 K, the tank is practically empty. In Figure 9, the evolution of tank temperature during filling is plotted as a function of inside pressure for the three cases. A distinction is also made between the limiting situations when the interior is insulated from the metal container and the container is in thermal equilibrium with the adsorbent. At 200 and 298 K, the thermal mass of the container induces a damping effect on the system that increases the cooling

requirements. With an initial temperature of 298 K, pre-cooled hydrogen at 80 K is insufficient to allow the system to reach the final target of 5 kg at the maximum allowed pressure of 35 MPa. With initial temperature of 80 K, 5 kg of hydrogen can be filled before reaching 35 MPa. However, as shown in Figure 4, adsorption storage with such discharge conditions would present no capacity advantage compared to the cryo-compressed hydrogen.

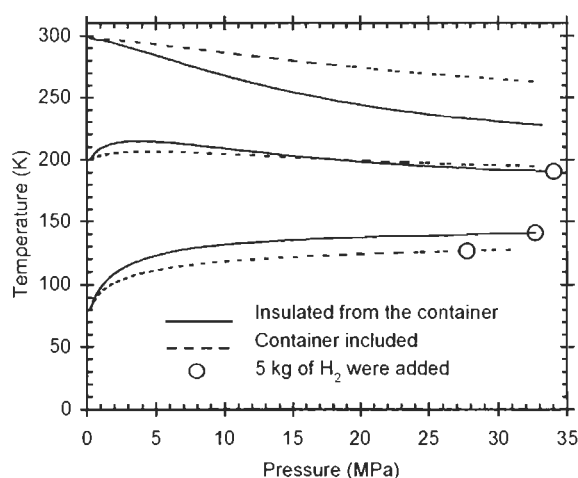


Figure 9: Adiabatic filling of an adsorption-based hydrogen storage system with H_2 at 80 K. Solid line: adsorbent insulated from container; dashed line: adsorbent in thermal equilibrium with the container; circles: 5 kg of H_2 stored.

In some hydrogen distribution scenarios, the hydrogen is available as a liquid at 20 K. Therefore, it is interesting to examine the adiabatic filling of the system using this option. We also consider the introduction a mixture of 30% gaseous and 70% liquid hydrogen to take account of heat leaks into the filling system. For simplicity, the simulations are made using enthalpy values corresponding to the enthalpy of normal hydrogen (liquid and mixture) at 20 K and 101.3 kPa. Figure 10 displays the temperature as a function of pressure for the initial temperatures of 200 K and 298 K. The point when the 5 kg target

is reached is also indicated with circles. The 5 kg target can be reached without any additional cooling if the system is adiabatically filled with liquid hydrogen. However, when the initial temperature of the tank is 298 K, this storage capacity may not be reachable if the adsorbent is not properly insulated from the container. Even if it is well-insulated, the 5 kg would only be reached at pressures higher than 25 MPa.

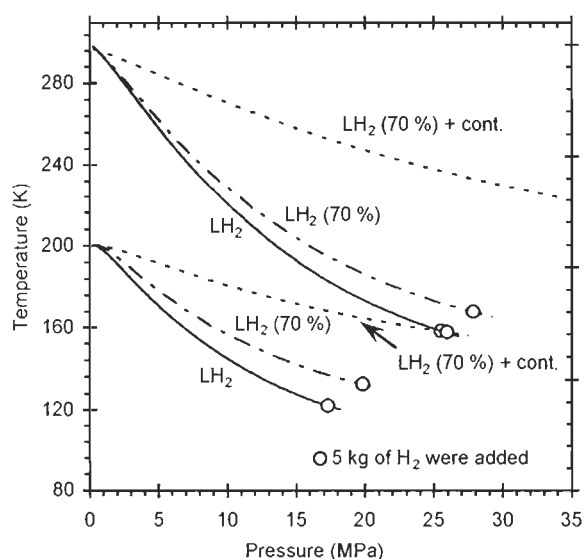


Figure 10: Adiabatic filling of an adsorption-based hydrogen storage system with LH_2 . Solid line: filling with LH_2 (adsorbent insulated from container); center line: filling with 70% LH_2 and 30% GH_2 (adsorbent insulated from container); dashed line: filling with 70% LH_2 and 30% GH_2 (adsorbent in thermal equilibrium with the container); circles: 5 kg of H_2 stored.

Filling with cooling

Unless liquid hydrogen is used, cooling of the tank during filling is required to reach the 5 kg target. We estimated the amount of cooling power required to maintain the tank temperature constant at 80, 114 and 172 K while filling it with gaseous hydrogen previously pre-cooled to the same temperature. The pressure of the gas entering the tank was set to 12.5, 18.5 and 30.5 MPa respectively, the required final pressure to fill five

kilograms of hydrogen. The cooling requirement is shown in Figure 11. It is found to be between 10 and 43 kW for the aforementioned tank temperatures and it does not include hydrogen pre-cooling. The cooling requirement increases with the system temperature and decreases as the tank is filled. The main reason for this is that the heat of adsorption is a function of coverage and diminishes as the pores are filled with the hydrogen. Lower is the temperature, higher is the amount of hydrogen already in the pores at 0.25 MPa and lower is the cooling requirement. However, one should not forget that cooling 1 W at 80 K cost theoretically almost four times the energy of cooling 1 Watt at 172 K. Compared to the heat of adsorption, the effect of the pressure change between the fill stream and the storage vessel on the cooling requirement is low. Because of the high filling rate involved, one can expect resistance for thermal and hydrogen diffusion within the activated carbon particles, which is not taken into account in the simulations. Even if this dampening would cause a delay before the final equilibrium temperature and pressure are reached, it does not affect the overall cooling requirements.

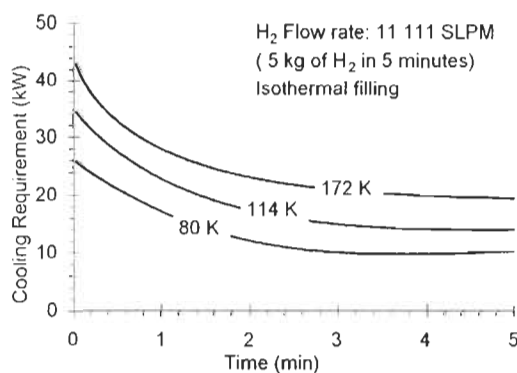


Figure 11: Cooling requirement for isothermal H₂ storage from 0.25 MPa at 80 K, 114 K and 172 K.

To estimate the energy cost of an adsorption-based hydrogen storage system, a

complete filling process was simulated by taking into account the final discharge temperature and pressure of the last storage cycle. Energy is required for compression, pre-cooling hydrogen, cooling of the tank and evacuation of the heat evolved during filling. The heat that is required during discharge to reduce the residual hydrogen is assumed to be transferred from the ambience and is not included in the calculation. The cooling is assumed to be provided through LN₂ and the energy required for nitrogen liquefaction is calculated using a figure of merit (FOM) of 30%, i.e. efficiency equivalent to 30% of that of ideal liquefaction. The isothermal efficiency of the compressor is assumed to be 70%. The initial tank temperature is set to 298 K and 200 K while the storage temperatures are 80 K, 114 K or 172 K. The filling pressure is fixed in order to reach a storage capacity of ~5 kg of hydrogen. The results are presented in Figure 12. The energy required to fill 5 kg of hydrogen in the 150 L adsorption-based storage system is estimated to represent 21% to 26% of the hydrogen HHV (39.4 kWh/kg). When the container is in thermal equilibrium with the adsorbent and the gas, it can be as high as 13 kWh/kg, which is 34% of hydrogen HHV. Hence, the total amount of energy required in practice for filling an adsorption-based storage system around LN₂ temperature can approach that of LH₂ storage (for a N₂ liquefaction efficiency of 30%). We can also conclude from these results that the container should be insulated from the container. If a heat transfer media is used to enhance the extraction of heat from the system, it should not be in thermal contact with the container. A part of the energy requirement for filling at 114 K/15.2 MPa or 172 K/29 MPa can be attributed to the use of LN₂ for cooling, which is at a temperature unnecessarily low. If cooling could be performed using a refrigeration unit more adapted to these temperatures than liquid nitrogen, the energy requirements

can get as low as 6.7 and 4.7 kWh/kg which are, respectively, 14% and 11% of the hydrogen HHV (from 298 K and adsorbent insulated from container, refrigeration FOM=30%).

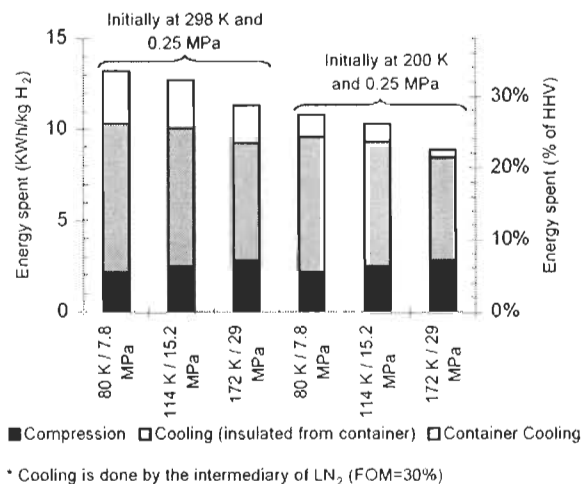


Figure 12: Energy spent for adsorption-based H₂ storage (5 kg in 150 L).

Tank Discharge

The net storage capacity is affected by the residual mass of hydrogen at 0.25 MPa and thus by final discharge temperature. Since desorption is endothermic, heat input is required either to increase the temperature of the system or to maintain it constant. The discharge of 1.8 g/s (1200 slpm) of hydrogen is simulated for heating power ranging from 1 W to 500 W using initial conditions of 80 K/7.8 MPa, 114 K/15.2 MPa and 172 K/29 MPa and a final pressure of 0.25 MPa. Results of the simulations are presented in Figure 13a, Figure 13b and Figure 13c. If the hydrogen is discharged at a continuous rate of 1.8 g/s, a heat input of the order of 500 W is necessary to retrieve almost all of the hydrogen from the tank. A heat input between 100 and 250 W is necessary for isothermal discharge.

Without heating, the storage capacity drops significantly: approximately by 55%, 40% and 25% when the initial temperature of the tank is 80, 114 and 172 K, respectively (adsorbent insulated from container).

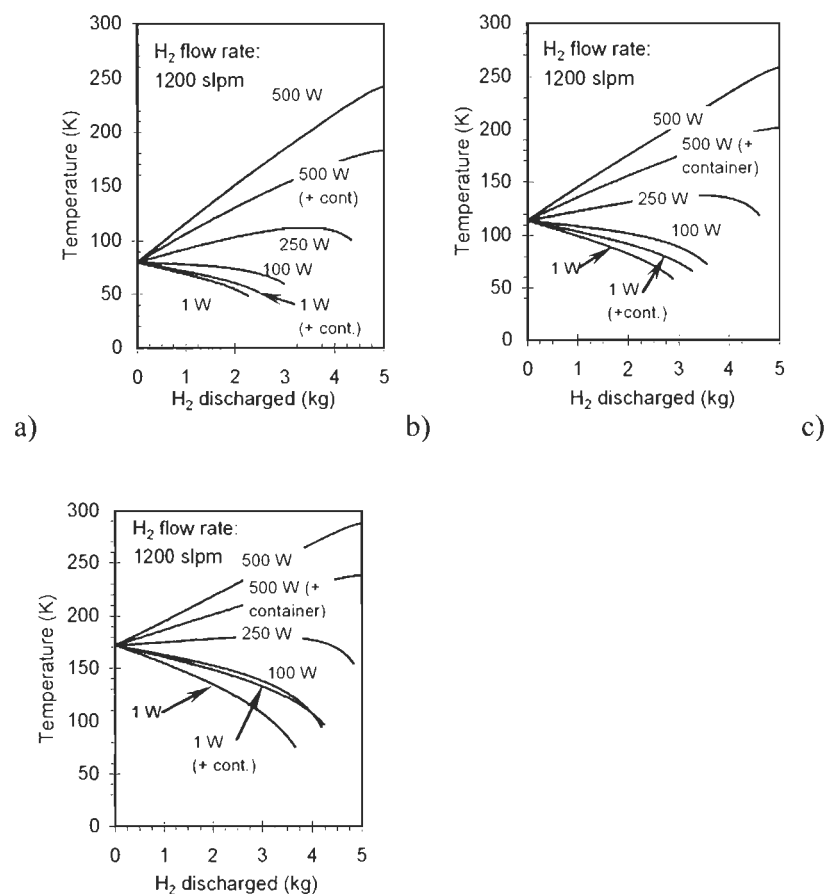


Figure 13: H₂ discharge a) from 80 K and 7.8 MPa, b) from 114 K and 15.2 MPa and c) from 172 K and 29 MPa. The final pressure of 0.25 MPa

Dormancy

When dealing with liquefied hydrogen storage system, it is important to consider the duration up to which the storage system can withstand the heat leaks before the maximum operating pressure is reached and boil-off gas has to be evacuated. This time interval,

known as dormancy, is also relevant when adsorption-based hydrogen storage systems are considered since the system is used at cryogenic temperature. In Figure 14, we present the dormancy associated with completely filled hydrogen storage tank corresponding to various initial conditions. The maximum tank pressure is set to 25 MPa and 35 MPa. Due to linear dependence of the dormancy with the heat leaks, one can obtain the dormancy period by dividing the results [days•W] with the heat leaks power related to the chosen design. The dormancy depends highly on the tank design. With a very good insulation that limits heat leaks to 1 W, the dormancy period can reach several weeks. Although it is not desirable for the cooling requirement, if the container is in thermal equilibrium with the adsorbent, the dormancy periods are further extended because of the damping effect of the latter's thermal mass. For a maximum tank pressure of 35 MPa, 3.6 kg of hydrogen are stored at 298 K. Once the tank is partially discharged, the dormancy period rapidly increases to much longer time.

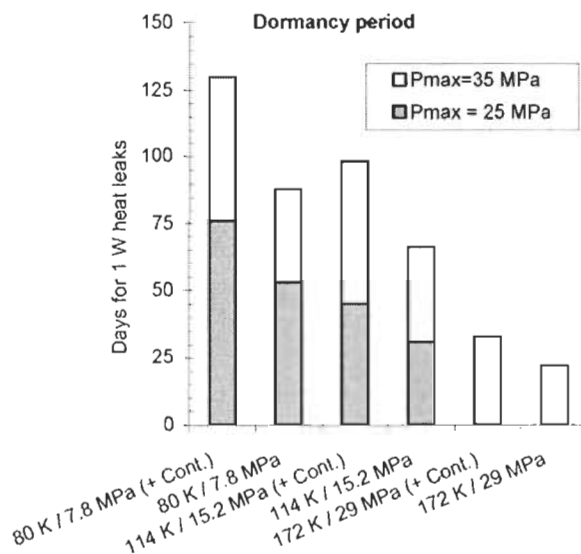


Figure 14: Dormancy period for a 150 L activated carbon tank filled with 5 kg of H₂.

Conclusions

The net storage capacity of an adsorption-based hydrogen storage tank filled with activated carbon is studied in the 60-298 K temperature range and pressures up to 35 MPa. The hydrogen storage capacity target is fixed at 5 kg. The adsorbent chosen for this study is Maxsorb MSC-30™, a high-surface-area chemically activated carbon. A modified D-A adsorption model is used to estimate the hydrogen adsorption of the activated carbon and the validity of the parameters are verified using adsorption data collected over the 77 to 298 K temperature range and up to 23 MPa. The model could also be adequately fitted to other adsorbents such as a physically activated carbon (CNS-201™) and a MOF ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$).

At a discharge pressure of 0.25 MPa, some residual amount of hydrogen is present in the tank. This residual hydrogen can practically be withdrawn by heating the tank up to 200 K. The net hydrogen storage capacity of the tank, i.e., the total storage capacity minus the residual, is obtained as a function of pressure for different filling temperatures (from 60 to 298 K) and for a final discharge temperature of either 298K or equal to the filling temperature. For a targeted storage capacity of 5 kg, the adsorption system offers advantage over cryogenic compressed gas only if the residual mass of hydrogen is retrieved by heating. With a final temperature of 298 K, the storage capacity reaches 5 kg at pressures of 7.8, 15.2 and 29 MPa for filling temperatures of respectively 80, 114 and 172 K.

Simulations of the thermal effects during adsorption are used to analyze system thermal characteristics: cooling requirement during refueling, heating requirement during

discharge and dormancy period. The results of the simulations are in agreement with test bench experiments. The pre-cooling of hydrogen to 80 K is insufficient to reach the 5 kg target. Therefore an additional source of cooling or filling directly with liquid hydrogen is required. The energy required to complete the filling of the cryogenic adsorption-based storage system with 5 kg of gaseous hydrogen (compression, pre-cooling of hydrogen and cooling of the tank) can approach that of liquid hydrogen storage. For a discharge rate of 1.8 g/s, most of the hydrogen can be withdrawn from the tank if a heat input of approximately 500 W is supplied. If no heating mechanism is used, the total amount of hydrogen discharged drops significantly. The dormancy period of the completely filled adsorption-based hydrogen storage system is found to be of several weeks with a very good insulation (1W) and a maximum tank pressure of 25 to 35 MPa. The dormancy period increases rapidly when the tank is partially discharged.

Maxsorb MSC-30™ activated carbon is a suitable adsorbent for hydrogen storage. However, in order to reach the targeted high capacity, the system has to be cooled to cryogenic temperatures. This makes the energy cost for the complete filling process very high. This adsorbent would offer more advantage when used in lower capacity storage systems. Other adsorbents with higher storage capacities may improve the figures. However, unless significant improvements in the adsorption capacity are made, the general conclusions drawn in our study can be extended to other similar adsorbents.

Appendix

Accounting for the pressure and temperature dependence of density of the bulk gas and the amount of adsorbed hydrogen, the final mass balance partial differential equation

becomes:

$$m_s \left[V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} + m_s \left[V_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} \right] \frac{dT}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out}. \quad (A1)$$

The derivatives of n_a with respect to temperature and pressure are obtained by differentiating Eq. 4 and are, respectively:

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} = \frac{2\alpha n_a \ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}{T(\alpha + \beta T)}, \quad (A2)$$

and

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} = \frac{2n_a RT \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)}}{P(\alpha + \beta T)}. \quad (A3)$$

To determine the total internal energy of the adsorbed phase per unit mass of adsorbent, U_a , we use ΔU_a , which is defined as:

$$\Delta U_a = U_a - n_a \bar{u}_g^o, \quad (A4)$$

where, \bar{u}_g^o is the molar internal energy of the perfect gas at 101.3 kPa and temperature T.

Using Eq. A4 and differentiating Eq. 8 with respect to pressure and temperature, we finally obtain the energy balance equation used in the simulations:⁴

$$\begin{aligned} & \left[m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial \bar{u}_g}{\partial T} \right)_P + \bar{u}_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a \left(\frac{\partial \bar{u}_g^o}{\partial T} \right)_P + \bar{u}_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + c_s \right] + m_c c_c \right] \frac{dT}{dt} \\ & + m_s \left[V_g \left[\rho_g \left(\frac{\partial \bar{u}_g}{\partial P} \right)_T + \bar{u}_g \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + \bar{u}_g^o \left(\frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} \bar{h}_{g,in} - \dot{n}_{out} \bar{h}_{g,out} \end{aligned} \quad (A5)$$

The derivatives of ΔU_a with respect to temperature and pressure are adapted from

the adsorption model using solution thermodynamics. They are respectively given by:

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right]_{P,V} = n_a R + \frac{2\alpha n_a}{T(\alpha + \beta T)} \ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right) \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right], \quad (\text{A8})$$

and

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right]_{T,V} = \frac{2n_a RT}{P(\alpha + \beta T)} \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln \left(\frac{n_a}{n_{\max}} \right)} \right]. \quad (\text{A9})$$

Literature Cited

1. U.S. Department of Energy. Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems: Current R&D Focus is on 2010 Targets. Available at:
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf. Accessed June 30th, 2008.
2. Bénard P, Chahine R. Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons. *Int J Hydrogen Energy*, 2001;26:8:849-855.
3. Richard M-A, Bénard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point - Part 1: Modified Dubinin-Astakhov model. To appear in *Adsorption*.
4. Richard M-A, Bénard P, Chahine R. Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point - Part 2: Conservation of mass and energy. To appear in *Adsorption*.

5. Ustinov EA, Do DD, Herbst A, Staudt R, Harting P. Modeling of Gas Adsorption Equilibrium over a Wide Range of Pressure: A Thermodynamic Approach Based on Equation of State. *J Colloid Interface Sci*, 2002;250:49–62.
6. Rzepka M, Lamp P, de la Casa-Lillo MA. Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes. *J Phys Chem B*, 1998;102 :10894-10898
7. Vishnyakov A, Ravikovitch PI, Neimark AV, Bullov M, Wang QM. Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Framework. *Nano Lett*, 2003;3:713-718.
8. Poirier E, Chahine R., Bénard P, Lafi L, Dorval-Douville G, Chandonia PA. Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 2006;22:8784-8789.
9. Furukawa H, Miller AM, Yaghi OM. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *J Mater Chem*, 2007;13:3197-3204.
10. Liu J, Culp JT, Natesakhawat S, Bockrath BC, Zande B, Sankar SG, Garberoglio G, Johnson JK. Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: An Effective Activation Procedure. *J Phys Chem C*, 2007;111:9305-9313.
11. Kabbour H, Baumann TF, Satcher Jr JH, Saulnier A, Ahn CC. Toward New Candidates for Hydrogen Storage: High-Surface-Area Carbon Aerogels. *Chem Mater*, 2006;18:6085-6087.
12. Lemmon EW, Peskin AP, McLinden MO, Friend DG, *NIST12 Thermodynamic and*

Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12, Version 5.0, Washington DC; US. Secretary of Commerce, 2000.

13. Bhatia SK, Myers AL. Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir*, 2006;22:1688-1700.

14. Barron RF. Gas-Liquefaction Systems. In: *Cryogenic Systems (2nd Edition)*. New York;Oxford University Press;1985:60-150.

15. Lamari M, Aoufi A, Malbrunot P. Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption. *AIChE J.* 2000;46:3:632-646.

16. Vasiliev LL, Kanonchik LE, Kulakov AG, Babenko VA. Hydrogen storage system based on novel carbon materials and heat pipe heat exchanger. *Int J Therm Sci.* 2007;46:914-925.

17. Hermosilla-Lara G, Momen G, Marty PH, Le Neindre B, Hassouni K. Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the thermal effects during the charging process. *Int J Hydrogen Energy.* 2007;32:1542-1553.

18. Delahaye A, Aoufi A, Gicquel A, Pentchev I. Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects. *AIChE J.* 2002;48:2061-2073.

19. Kikkinides E, Konstantakou M, Georgiadis MC, Steriotis TA, Stubos AK. Multiscale modeling and optimization of H₂ storage using nanoporous adsorbents. *AIChE J.* 2006;52:8:2964-2977

20. Ahluwalia RK, Peng J-C, Hua TQ, Kumar R. System Level Analysis of Hydrogen

Storage - 2006 DOE Hydrogen Program Review. Available at:

http://hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st_19_ahluwalia.pdf. Accessed June 30th, 2008.

21. Dynetek Industries Ltd. 350 bar/5075 psi Hydrogen DyneCell Cylinders. Available at:

http://www.dynetek.com/pdf/350_Bar_Specifications.pdf. Accessed June 30th, 2008.

22. Incropera, FP, DeWitt DP. Fundamentals of Heat and Mass Transfer (4th Ed.). New York; John Wiley & Sons, Inc., 1996:831.

23. Pyda M, Bartkowiak M, Wunderlich B. Computation of heat capacities of solids using a general tarasov equation. *J Thermal Anal.* 1998;52:631-656.

Appendice A

Principaux objectifs du DOE pour les systèmes de stockage d'hydrogène de bord (DOE, 2008)

Paramètres de stockage	Unité	2007	2010	2015
Capacité de stockage gravimétrique du système (énergie utile / masse maximale du système)	kWh/kg (kg H ₂ /kg)	1.5 (0.045)	2 (0.06)	3 (0.09)
Capacité de stockage volumétrique du système (énergie utile / volume maximal du système)	kWh/L (kg H ₂ /L)	1.2 (0.036)	1.5 (0.045)	2.7 (0.081)
Coût du système de stockage (et coût du carburant)	\$/kWh net (\$/kg H ₂)	6 (200)	4 (133)	2 (67)
Taux de charge/décharge <ul style="list-style-type: none"> • Temps de remplissage (pour 5 kg) • Débit de décharge minimum 	min (g/s) / kW	10 0.02*	3 0.02*	2.5 0.02*
Pureté du carburant (H ₂ à partir du système de stockage)	% H ₂	99.99 (base sèche)		
Perte d'hydrogène utile	(g/h) / kg H ₂ stocké	1	0.1	0.05

* Cela correspond à approximativement 2000 L_{std}/min pour un système de 150 kW

Appendice B

Comparaison des simulations avec des tests d'adsorption d'hydrogène

Nous revenons ici sur les tests menés avec le banc d'essai de stockage d'hydrogène. La description du montage et des résultats est disponible dans l'article 3. Toutefois, nous aimerions traiter ici plus en détail notre démarche et l'analyse des résultats.

Le système est composé d'un cylindre d'acier contenant de 670 g de charbon Maxsorb MSC-30™ submergé dans un vase de Dewar contenant 19 L d'azote liquide.²⁹ L'énergie dégagée par l'hydrogène lors de l'adsorption est calculée à partir de l'azote liquide évaporé. La température dans le réservoir est mesurée à l'aide de huit thermocouples disposés sur l'axe du cylindre et sur son rayon. Nous reprenons ici la Figure 7 de l'article 3 pour plus de clarté.

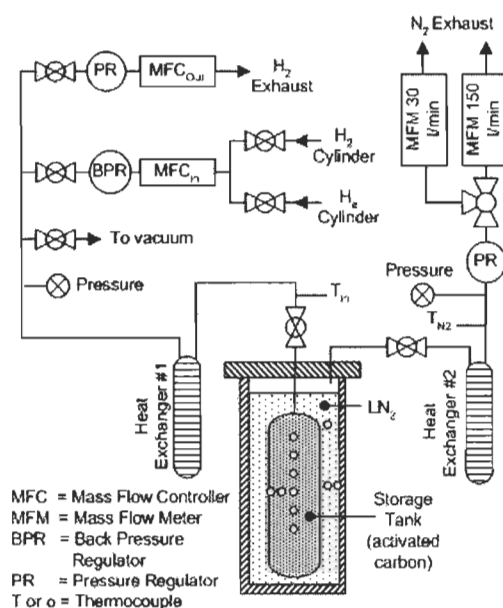


Figure B-0.1 : Banc d'essai de stockage d'hydrogène par adsorption cryogénique

Les simulations d'adsorption d'hydrogène ont été faites en utilisant un système simplifié où la température est considérée comme étant uniforme dans le réservoir. L'idéal serait de pouvoir

²⁹ Ce système a principalement été conçu par Patrick Chandonia et Daniel Cossement, professionnels de recherche à l'IRH de l'UQTR. Nous avons tout de même participé au design et avons fait une bonne partie de l'analyse des résultats.

conserver une température constante et uniforme dans le vase de Dewar d'azote liquide et dans le cylindre d'hydrogène pendant la période de mesure. Le taux de fuite thermique provenant de l'environnement serait constant dans le temps et il aurait été facile de calculer le supplément de chaleur dégagée lors de l'adsorption et de le comparer à la simulation d'adsorption isotherme. Évidemment, ce n'est pas le cas en réalité. D'abord, comme le charbon en poudre est un isolant thermique, le transfert de chaleur n'est pas suffisant pour conserver une température constante pendant l'adsorption. D'autre part, l'indicateur de débit d'azote évaporé crée une légère surpression dans le vase Dewar d'azote (~15 à 20 kPa), ce qui élève la température de l'azote liquide de quelques degrés (~2 K). Ainsi, une importante quantité d'énergie est stockée sous forme de chaleur sensible dans les 19 L d'azote liquide et dans le système en général pour être retournée en partie par la suite lorsque le débit d'azote évaporé et la surpression diminuent. Nous avons donc estimé la puissance thermique évacuée vers l'azote par l'équation suivante :

$$\dot{Q} = \dot{m}_{GN_2} [h_g(T_{GN_2}) - h_l(T_{LN_2})] + m_{LN_2} c_{p,LN_2} \frac{dT_{LN_2}}{dt} \quad (B.1)$$

où \dot{m}_{GN_2} est le débit d'azote évaporé et m_{LN_2} est la masse d'azote liquide encore dans le réservoir. L'enthalpie de l'azote gazeux, h_g , est fonction de la température de l'azote évaporé à la sortie du vase Dewar, T_{GN_2} . L'enthalpie de l'azote liquide, h_l , est fonction de la température de l'azote liquide, T_{LN_2} .

Comme les fuites thermiques provenant de l'environnement passent principalement par le couvercle du vase Dewar, il se crée un gradient de température dans la partie supérieure, là où l'azote est gazeux. Cela isole graduellement l'azote liquide. Ainsi, à mesure que l'azote est évaporé l'intensité des fuites thermiques diminue. Nous faisons l'hypothèse que les fuites thermiques sont fonction uniquement du niveau d'azote liquide dans le vase Dewar. Pour les estimer, nous remplissons une première fois le système d'azote liquide. Une fois l'équilibre thermique atteint, nous le remplissons à nouveau et déterminons les fuites thermiques en calculant la puissance thermique évacuée vers l'azote liquide avec l'équation B.1. La Figure B-0.2 présente les fuites thermiques pour trois essais. Ces essais ont été faits lors de journées différentes pour nous assurer de la fiabilité des résultats.

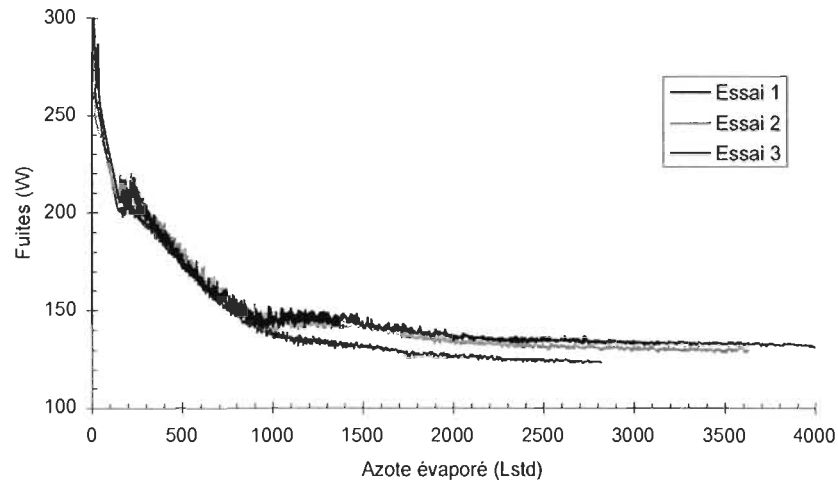


Figure B-0.2 : Fuites thermiques du banc d'essai de stockage d'hydrogène

Lors des essais d'adsorption, nous remplissons à nouveau le vase Dewar d'azote liquide et recalculons l'énergie évacuée vers l'azote en remplissant le cylindre d'hydrogène. Nous estimons les fuites thermiques à partir du niveau d'azote évaporé. La différence entre les deux est attribuée à l'adsorption. Les deux courbes pour l'essai décrit dans l'article 3 sont présentées dans la Figure B-0.3. Comme la température n'est pas uniforme dans le cylindre, la température moyenne doit être estimée. La température moyenne du cylindre est calculée en assumant que le profil de température est linéaire entre l'axe du cylindre et la paroi. La température près de la paroi est considérée être la même partout sur le cylindre. La quantité totale d'énergie dégagée lors de l'adsorption est calculée pour la période allant du début du remplissage jusqu'à ce que la température moyenne revienne à la température initiale. L'énergie dégagée du réservoir d'hydrogène pendant l'adsorption et jusqu'à ce que le système revienne à sa température initiale était de $139 \text{ kJ} \pm 35 \text{ kJ}$, comparativement aux 155 kJ obtenus lorsqu'un remplissage isotherme est simulé avec les mêmes conditions initiales et les mêmes conditions de remplissage. Une incertitude expérimentale de $\pm 35 \text{ kJ}$ a été estimée en considérant une incertitude moyenne de $\pm 7.5 \text{ W}$ pendant l'essai. Aussi, la pression finale mesurée dans le réservoir était de 3.23 MPa comparativement à 3.16 MPa lors de la simulation isotherme. Cette différence dans la pression finale correspond à une différence d'environ 1 % quant à la masse d'hydrogène stockée.

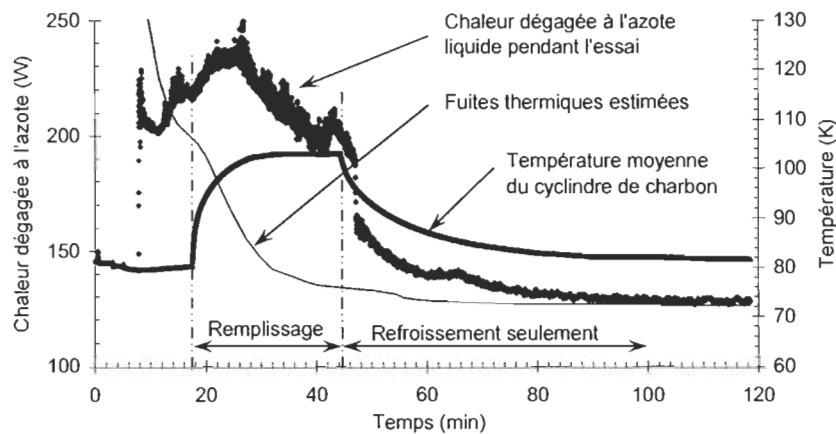


Figure B-0.3 : Chaleur dégagée à l'azote lors d'un essai d'adsorption de H_2 (Débit de $H_2 = 16 \text{ L}_{\text{std}}/\text{min}$ pendant 27 minutes (total=38 g), $T_{\text{entrée}} = 295 \text{ K}$, $P_{\text{initiale}}=0.14 \text{ MPa}$)

Comme la température moyenne monte pendant l'essai, il nous a paru intéressant de comparer les tests avec les résultats d'une simulation dynamique, où la température est libre de monter. La chaleur dégagée du cylindre a été fixée en utilisant 110 % de ce qui a été calculé à partir des données expérimentales pour tenir compte de la différence entre 139 kJ et 155 kJ. Pour être capable de reproduire le profil de température et de pression, il a fallu ajouter une masse thermique parasite équivalant à 3.5 kg. Lorsque l'on additionne tous les éléments du système qui subissent une variation de température pendant l'essai puis reviennent à peu près à leur température initiale (thermocouple, cylindre, vase Dewar, tube d'entrée de gaz, etc.) cette valeur est raisonnable. L'évolution de la pression et de la température lors du test et celle résultant de la simulation sont présentées dans la Figure 8 de l'article 3.

Appendice C

La chaleur isostérique d'adsorption

Chaleur isostérique d'adsorption : définition conventionnelle

Nous reprenons ici le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption. Différentes façons, équivalentes à celle présentée ici, ont été utilisées pour ce calcul, (Steele, 1974 :77-95; Gregg et Sing, 1982 :13-18). Elles font appel aux mêmes hypothèses de base. Pour plus de cohérence dans les calculs, notez que, contrairement à ce qui a été présenté jusqu'à présent, les unités des quantités thermodynamiques que nous décrivons ici (n_a , U_c , S_c , F_c , Ω_c , V ...) sont vraiment extensives. Elles ne sont pas exprimées par unité de masse d'adsorbant. Notez que les quantités de gaz restent exprimées en mol et que m représente la masse de l'adsorbant rigide. Ainsi, les équations 3.5 à 3.7 deviennent :

$$U_c = TS_c - PV + \mu_a n_a + \mu_m m; \quad (C.1)$$

$$F_c = U_c - TS_c = -PV + \mu_a n_a + \mu_m m; \quad (C.2)$$

$$\Omega_c = -PV + \mu_m m. \quad (C.3)$$

Pour trouver l'expression de la chaleur isostérique d'adsorption, nous nous servons également la définition de l'enthalpie et de l'énergie libre de Gibbs de la phase adsorbée :

$$H_c = U_c + PV = TS_c + \mu_a n_a + \mu_m m, \quad (C.4)$$

$$G_c = U_c + PV - TS_c = \mu_a n_a + \mu_m m. \quad (C.5)$$

Selon la première loi de la thermodynamique,

$$dU_c = TdS_c - PdV + \mu_a dn_a + \mu_m dm. \quad (C.6)$$

À partir des équations C.5 et C.6, nous trouvons la dérivée de l'énergie de Gibbs :

$$dG_c = -S_c dT + VdP + \mu_a dn_a + \mu_m dm. \quad (C.7)$$

En considérant T , P , n_a et m comme des variables indépendantes,³⁰ le potentiel chimique de la phase adsorbée peut être calculé par :

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} . \quad (C.8)$$

Si le potentiel chimique de la phase adsorbée est lui aussi fonction des variables indépendantes T , P , n_a et m , sa dérivée complète sera :

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_{P,n_a,m} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial P} \right)_{T,n_a,m} dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{P,T,m} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m} \right)_{P,T,n_a} dm . \quad (C.9)$$

En insérant l'équation C.8 dans les deux premiers termes de l'équation C.9 et en simplifiant, nous trouvons :

$$d\mu_a = - \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m} \right)_{T,P,n_a} dm . \quad (C.10)$$

D'autre part, comme la phase adsorbée est en équilibre avec un gaz,

$$\mu_a = \mu_g \text{ et } d\mu_a = d\mu_g . \quad (C.11)$$

De plus, en utilisant propriétés thermodynamique molaires,

$$d\mu_g = v_g dP - s_g dT . \quad (C.12)$$

En utilisant les équations C.11 et C.12, l'équation C.10 devient :

$$v_g dP - s_g dT = - \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dP + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m} \right)_{T,P,n_a} dm \quad (C.13)$$

La dérivée partielle de l'équation C.13 par la température en conservant n_a et m constants est :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a,m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - s_g \right]}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - v_g \right]} . \quad (C.14)$$

³⁰ Comme n_a dépend de T , P et m , nous considérons que cette hypothèse est fautive. Nous reprenons donc plus loin le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption en prenant en compte le fait que la quantité de gaz adsorbée n'est pas indépendante.

D'autre part, en utilisant la définition de l'enthalpie de la phase condensée (équation C.4) et la dérivée de l'énergie interne (équation C.1), nous obtenons :

$$dH_c = TdS_c + VdP + \mu_a dn_a + \mu_m dm. \quad (C.15)$$

La dérivée partielle de cette équation par n_a en conservant P et m constants est :

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{P,m} = T \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{P,m} + \mu_a. \quad (C.16)$$

Pour une température constante,

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} = T \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} + \mu_a. \quad (C.17)$$

Enfin, comme le potentiel chimique peut être exprimé par :

$$\mu_a = \mu_g = -Ts_g + h_g. \quad (C.18)$$

En utilisant l'équations C.17 dans l'équation C.14, nous obtenons :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a,m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - h_g \right]}{T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - v_g \right]}. \quad (C.19)$$

Enfin, si l'enthalpie de l'adsorbant ne dépend pas de n_a et que l'adsorbant est rigide, nous arrivons à l'équation à l'origine de la chaleur isostérique d'adsorption qui ne s'applique qu'à la phase adsorbée :

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a,m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - h_g \right]}{T \left[\left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - v_g \right]}. \quad (C.20)$$

Comme il est détaillé dans l'appendice de l'article 2, nous trouvons l'expression de l'équation 3.3 en exprimant v_g par l'équation d'état et si le terme $(\partial V_a / \partial n_a)_{T,P,m}$ est nul, donc si le volume d'adsorption est constant.

$$\Delta \bar{h}_a \equiv \left[\left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,m} - h_g \right] = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a} ; \quad (3.3)$$

Il n'est donc pas nécessaire de faire l'hypothèse que V_a est négligeable. Notez que l'appendice de l'article 2 présente aussi que :

$$\underbrace{-ZRT^2 \left(\frac{d \ln P}{dT} \right)_{n_a}}_{\Delta \bar{h}_a} + h_g = \underbrace{-RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{n_a} \right]}_{\Delta \bar{h}_a^0} + h_g^0. \quad (C.21)$$

Chaleur isostérique d'adsorption : dérivation alternative

Comme nous venons de le voir dans la démonstration précédente, la chaleur d'adsorption a été définie comme étant (Gregg et Sing 1982 :13-18) :

$$\Delta \bar{h}_a = \left(\frac{\partial H_a}{\partial n_a} \right)_{T,P} - h_g, \quad (C.22)$$

Ici, il est sous-entendu que la masse de l'adsorbant est constant. Une définition équivalente est donnée par Steele (Steele, 1974 : 77-95) :

$$\Delta \bar{h}_a = T \left[\left(\frac{\partial S_a}{\partial n_a} \right)_{T,P,A} - s_g \right], \quad (C.23)$$

où A est la surface de l'adsorbant. Dans les équations 3.3 et C.22, on a utilisé la dérivée partielle par rapport à n_a en conservant T , P et A (ou m) constants. Toutefois, lorsqu'on parle d'adsorption, nous savons que le nombre de moles adsorbées n_a est justement une fonction de T , P et de la quantité d'adsorbant (variable m ou A). Cette dérivée partielle serait donc nulle? Cela nous semble incohérent. Nous avons donc repris le calcul de la chaleur d'adsorption en tenant compte de la dépendance de l'adsorption en température et en pression.

En considérant que $n_a = n_a(T, P, m)$ et qu'il soit possible de trouver une expression explicite pour la pression, nous aurons $P = P(n_a, T, m)$.³¹ Nous pouvons donc ré-exprimer la dérivée de l'énergie de Gibbs de la phase condensée (équation 3.7) par :

$$dG_c = \left(-S_c + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a, m} \right) dT + \left(\mu_a + V \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T, m} \right) dn_a + \left(\mu_m + V \left(\frac{\partial P}{\partial m} \right)_{T, n_a} \right) dm. \quad (C.24)$$

³¹ Dans l'ensemble de cette thèse, nous avons considéré que $n_a = n_a(T, P)$ car n_a était exprimé par unité de masse d'adsorbant (mol/kg), l'adsorbant était rigide et sa masse était constante.

Le potentiel chimique de la phase adsorbée est donc donné par :

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} - V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} . \quad (C.25)$$

Le potentiel chimique de la phase adsorbée étant égal à celui du gaz (les deux phases sont en équilibre), ce dernier est donc une fonction de la température et de la pression d'équilibre. Si nous exprimons la pression comme une fonction de n_a , T et m , alors la dérivée du potentiel chimique sera donnée par:

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right)_{n_a,m} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m} \right)_{n_a,T} dm . \quad (C.26)$$

En remplaçant l'équation C-25 dans le premier terme de l'équation C-26 et en remplaçant la dérivée totale du potentiel chimique du gaz par l'équation C.12, nous obtenons :

$$d\mu_a = v_g dP - s_g dT = \left[- \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} + \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n_a,m} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m} \right] dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} dn_a + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial m} \right)_{n_a,T} dm . \quad (C.27)$$

En réarrangeant les termes de la dérivée partielle par rapport à T de cette équation tout en conservant n_a et m constants, nous obtenons :

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m} - v_g \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} = \left[\left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} - s_g \right] - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n_a,m} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m} . \quad (C.28)$$

Cette équation est analogue à l'équation C-14. D'autre part, nous avons vu que la dérivée totale de l'enthalpie de la phase condensée était :

$$dH_c = -TdS_c + VdP + \mu_a dn_a + \mu_m dm . \quad (C.15)$$

Comme $P=P(n_a, T, m)$, la dérivée de la pression peut encore une fois être remplacée par la somme des dérivées partielles par rapport à n_a , T et m . La dérivée partielle de l'enthalpie par n_a en conservant T et m constants est donc donnée par:

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} = -T \left(\frac{\partial S_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} + \mu_a + V \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m} . \quad (C.29)$$

En utilisant cette expression, et comme $\mu_a = \mu_g = h_g - Ts_g$, nous pouvons exprimer l'équation C.28 en nous servant de l'enthalpie de la phase adsorbée,

$$T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m} - v_g \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} = \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g \right] + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n_a,m} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m} - V \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m}. \quad (C.30)$$

Cette expression est analogue à l'équation C.19. Ici, la pression n'est pas considérée comme étant constante et les dérivées partielles sont cohérentes avec l'idée que la quantité de gaz adsorbée est dépendante à la fois de la pression, de la température et de la masse d'adsorbant. Deux nouveaux termes impliquant le volume apparaissent, dont un ne pouvant être éliminé même si l'adsorbant est rigide et V_a est constant.

Le dernier terme pourra être éliminé si, au lieu de l'enthalpie, nous utilisons l'énergie interne de la phase condensée pour le calcul de la chaleur d'adsorption. En utilisant la définition de l'enthalpie (équation C.4),

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} = \left(\frac{\partial U_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} + V \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m} + P \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m}. \quad (C.31)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation C.30, nous obtenons :

$$T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m} - v_g \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} = \left[\left(\frac{\partial U_c}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g \right] + P \left(\frac{\partial V}{\partial n_a} \right)_{T,m} + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{n_a,m} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m}. \quad (C.32)$$

Si l'énergie interne de l'adsorbant ne dépend pas de n_a et que l'adsorbant est rigide, nous obtenons une équation qui s'applique à la phase adsorbée :

$$T \left[\left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} - v_g \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{n_a,m} = \left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g \right] + P \left(\frac{\partial V_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} + T \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_{n_a,m} \left(\frac{\partial P}{\partial n_a} \right)_{T,m}. \quad (C.33)$$

Ici, seules des dérivées de V_a apparaissent. Ces termes peuvent être éliminés si l'on considère un V_a constant. Dans ce cas, nous obtenons l'équation à l'origine de l'expression pour la chaleur d'adsorption

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{n_a,m} = \frac{\left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g \right]}{-v_g T}. \quad (C.34)$$

Ou, finalement, sous sa forme plus connue,

$$\left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g \right] = \Delta \bar{h}_a = -ZRT^2 \left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{n_a}, \quad (\text{C.35})$$

ou encore,

$$\left[\left(\frac{\partial U_a}{\partial n_a} \right)_{T,m} - h_g^0 \right] = \Delta \bar{h}_a^0 = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right]_{n_a}. \quad (\text{C.36})$$

Notez qu'il est sous-entendu que V_a et m sont constants dans ces deux dernières équations. Ainsi, à partir de l'équation C.36, on peut trouver l'énergie interne de la phase adsorbée si $\Delta \bar{h}_a^0$ n'est une fonction explicite que de n_a et T :

$$\frac{U_a}{n_a} = u_a = h_g^0 + \frac{1}{n_a} \int_0^{n_a} \Delta \bar{h}_a^0 dn_a. \quad (3.20)$$

La chaleur isostérique d'adsorption est une quantité thermodynamique qui fait bel et bien référence à l'énergie interne de la phase adsorbée, et non à l'enthalpie. De ce fait, il n'est pas nécessaire ni de parler d'enthalpie de la phase adsorbée ni de négliger V_a . En fait les équations 3.1 et 3.2 induisent en erreur la personne qui aurait effectivement voulu tenir compte du terme PV_a/n_a .

Appendice D

Principaux cycles de liquéfaction de l'hydrogène (Barron, 1985)

Cycle idéal

La façon idéale de liquéfier un gaz, illustrée dans la Figure D-1, serait de le comprimer de façon isotherme puis de faire son expansion de façon isentropique jusqu'à l'obtention du liquide saturé. Malheureusement, ce cycle ne peut être réalisé en pratique. D'abord, les compresseurs sont rarement complètement isothermes. Ensuite la pression nécessaire pour un tel cycle serait de l'ordre de 80 GPa, ce qui est impossible à obtenir d'une façon pratique. Enfin, il n'existe pas de turbine permettant de produire une expansion isentropique jusqu'au stade de liquide saturé.

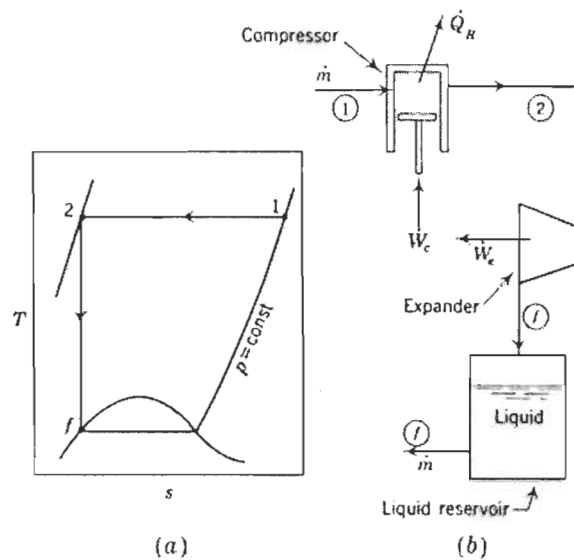


Figure D-0.1 : Diagramme (a) et schéma (b) d'un cycle de liquéfaction idéal (Barron, 1985 : 62)

Cycle de Linde-Hampson

Un des cycles de liquéfaction cryogénique des gaz les plus simples est le cycle de Linde-Hampson (L-H). Il repose sur l'effet Joule-Thomson (J-T), une expansion isenthalpique du gaz qui provoque un abaissement de température. La Figure D-2 présente le cycle qui comporte quatre étapes : 1-2 Compression du gaz et évacuation de la chaleur; 2-3 Pré-refroidissement par l'écoulement de retour dans un échangeur de chaleur; 3-4 Expansion du gaz et récupération de la portion liquide et 4-1 Retour et réchauffement du gaz non liquéfié pour être compressé à nouveau.

Même s'il est peu efficace, il s'agit d'un cycle utilisé à petite échelle à cause de sa simplicité. Cependant, avec une température d'inversion à 205 K, il n'y a aucune baisse d'enthalpie lors de la compression de l'hydrogène à la température ambiante. Il est donc impossible de liquéfier l'hydrogène de cette façon.

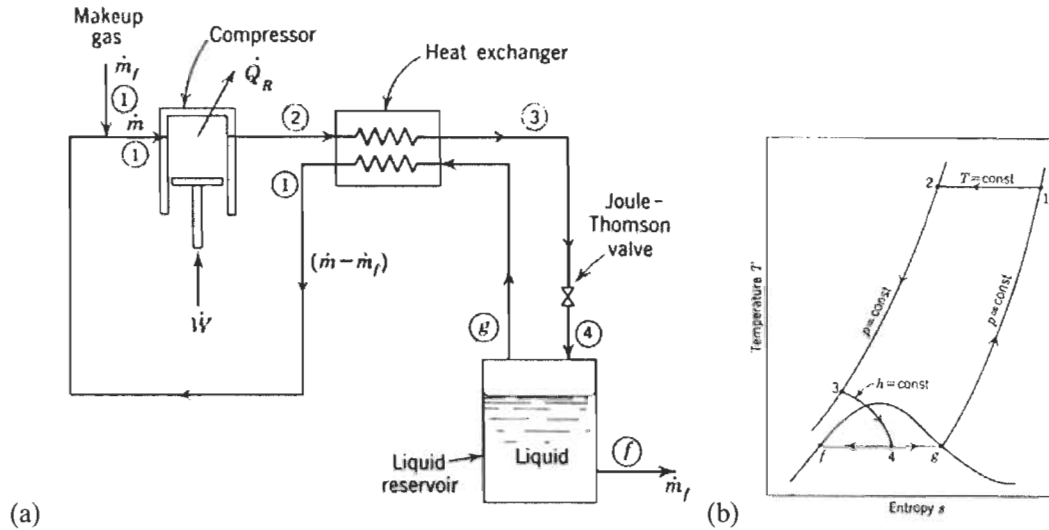


Figure D-0.2 : Schéma (a) et diagramme (b) du cycle Linde-Hampson (Barron, 1985 : 70)

Cycle de Claude

Le cycle de Claude, illustré dans la Figure D-3, se rapproche un peu plus du cycle idéal. Une partie de l'écoulement subit une expansion isentropique à travers une turbine (3-e) ce qui abaisse grandement sa température. On évite généralement que le gaz se liquéfie dans la turbine pour ne pas l'endommager. Cet hydrogène servira à pré-refroidir le reste du gaz qui passera par la valve J-T. Cela permet un meilleur rendement, un meilleur ratio gaz liquéfié/gaz comprimé et l'utilisation d'une pression moindre que pour le cycle de Linde-Hampson. La majorité des cycles de liquéfaction de gaz utilisés aujourd'hui sont des variantes basées sur le cycle de Claude. Comme il ne dépend pas uniquement de l'effet J-T, ce cycle pourrait servir à liquéfier l'hydrogène.

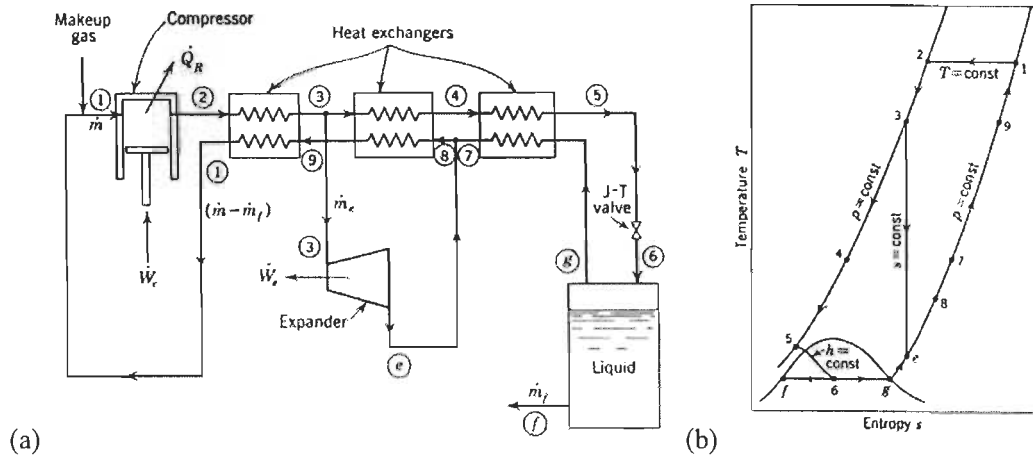


Figure D-0.3 : Schéma (a) et diagramme (b) du cycle Claude (Barron, 1985 : 85)

Cycles conventionnels de liquéfaction de l'hydrogène

Pour liquéfier l'hydrogène, on fait habituellement appel à une étape intermédiaire, celle de l'azote liquide. Le pré-refroidissement de l'hydrogène avec l'azote liquide sous sa température d'inversion permet de le liquéfier par l'effet J-T (Figure D-4a). L'ajout d'une étape du pré-refroidissement à l'azote liquide au cycle de Claude (Figure D-4b) permet d'augmenter son efficacité de 50 à 75 % de l'idéal (Barron, 1985 : 99). Pour un système à petite échelle, on remplace le cycle de liquéfaction de l'azote par un simple bain d'azote liquide.

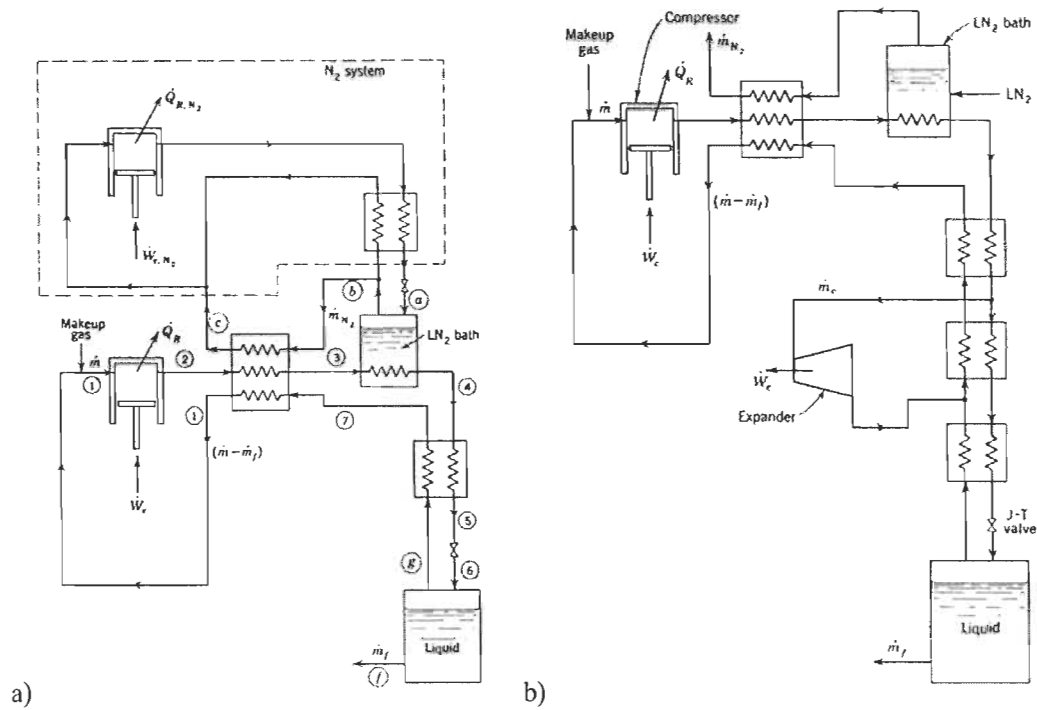


Figure D-0.4 : Schémas du cycle Linde-Hampson pré-refroidi (a) et Claude pré-refroidi (b) (Barron, 1985 : 95-99)

En pratique, les cycles utilisés sont des versions complexes du cycle de Claude pré-refroidi. On utilise plusieurs turbines et souvent une seconde étape J-T lors la liquéfaction finale. On ajoute un catalyseur pour la conversion ortho-para à l'étape du passage dans le bain d'azote liquide et vers 20 K. Le procédé utilisé par Praxair est illustré dans la Figure D-5.

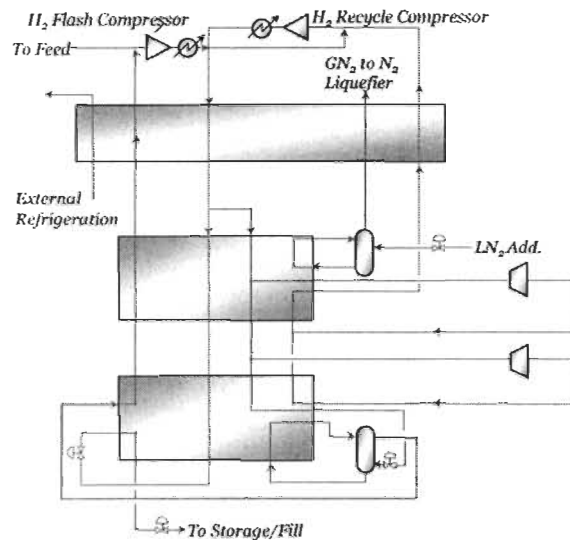


Figure D-0.5 : Schéma du cycle de liquéfaction de H₂ de Praxair (Drnevich, 2003)

Lorsqu'on parle d'un système à petite échelle, on mise généralement sur la simplicité du cycle afin d'abaisser le coût en capital. Ainsi, on limite le nombre de compresseurs et on évite les turbines. Le cycle Linde-Hampson pré-refroidi devient donc intéressant. Il nécessite toutefois des pressions plus élevées. (Barron, 1985).

Liquéfaction avec réfrigérateur à l'hélium liquide

Un réfrigérateur auxiliaire à l'hélium peut être utilisé afin de condenser l'hydrogène. Dans ce système, l'hydrogène est comprimé, pré-refroidi par un bain d'azote liquide et finalement condensé par échange thermique avec l'hélium qui, lui, reste gazeux. Le réfrigérateur à l'hélium est basé sur le cycle de Claude. L'hélium est passé dans une turbine pour abaisser sa température sous le point d'ébullition de l'hydrogène. Le cycle est illustré dans la Figure D-6. Des pressions relativement basses peuvent être utilisées. Linde Kryotechnik a développé une gamme de liquéfacteurs d'hydrogène d'une capacité de 150 à 1000 l/h (Linde, 2008) et Air Liquide, une gamme ayant des capacités de 600, 800 et 1000 L/h (Air Liquide, 2008). Ce système a aussi l'avantage d'utiliser les mêmes composantes que leur système de liquéfaction d'hélium. Le circuit d'hélium offre plus de sécurité et est plus facile d'entretien.

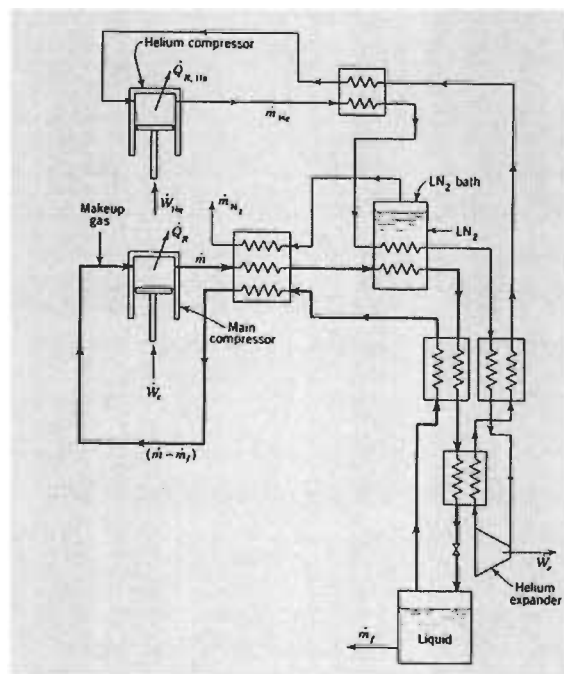
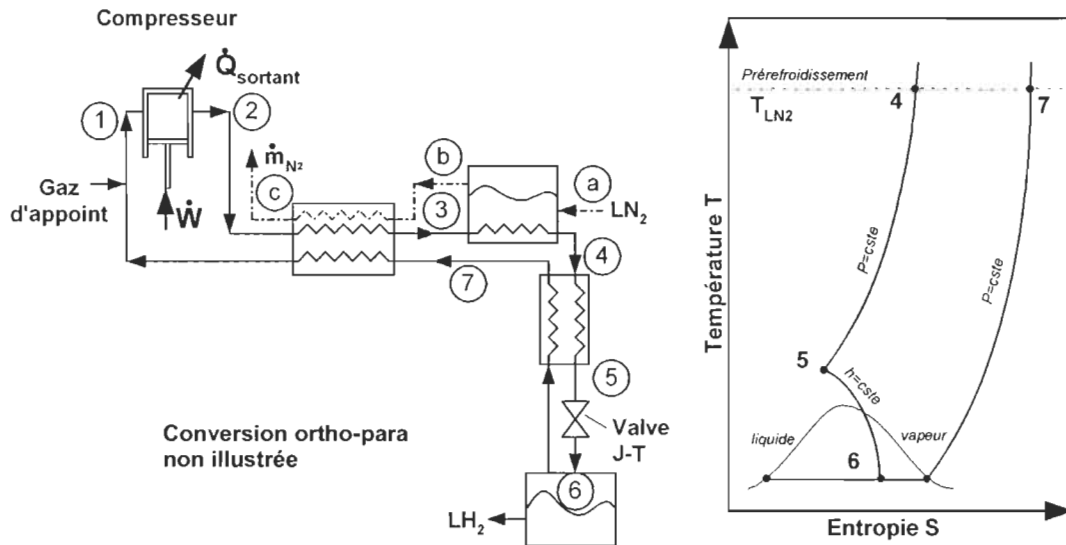


Figure D-0.6 : Système de liquéfaction de H_2 avec réfrigérateur à l'hélium (Barron, 1985 : 99)

Appendice E

Calcul de l'efficacité de liquéfaction

Cycle de liquéfaction de l'hydrogène Linde-Hampson pré-refroidi



Données :

Circuit d'hydrogène

- Point 1 : 1 atm et température ambiante
- Point 2 : Haute pression (8 MPa) et température ambiante
- Point 4 : Haute pression (8 MPa) et température de LN₂
- Point 6 : Mélange de vapeur et de liquide saturé
- Point 7 : 1 atm et température de LN₂

Circuit d'azote

- Point a : Liquide saturé (N₂)
- Point b : Vapeur saturé (N₂)
- Point c : Température ambiante (N₂)

Travail de liquéfaction de l'azote liquide, $-\dot{W}/\dot{m}_{LN_2} = 853 \text{ kJ/kg}$ (FOM=90 %)

Calcul de l'efficacité (Barron, 1985 : 95-98) :

En appliquant la première loi de la thermodynamique au dernier échangeur de chaleur, à la valve J-T et au réceptacle d'hydrogène, nous trouvons :

$$0 = \dot{m}_{H_2} h_4 - (\dot{m}_{H_2} - \dot{m}_{LH_2}) h_7 - h_{LH_2} \dot{m}_{LH_2}.$$

Cette équation peut être réarrangée pour obtenir le ratio hydrogène liquide/ hydrogène comprimé :

$$y = \frac{\dot{m}_{LH_2}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_{LH_2}}.$$

En appliquant la première loi à tout le système à l'exclusion du compresseur, le ratio LN_2/ LH_2 requis pour pré-refroidir l'hydrogène haute pression est :

$$z = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \frac{h_2 - h_1}{y(h_c - h_a)} + \frac{h_1 - h_{LH_2}}{h_c - h_a}.$$

Travail total :

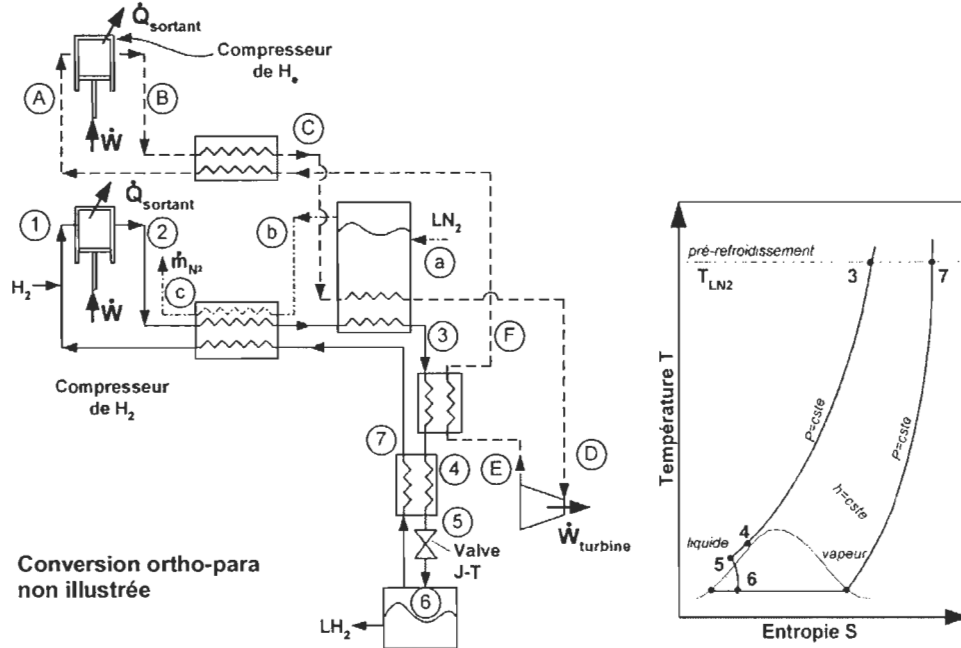
$$-\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} = [T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \frac{1}{y} + z \left(-\frac{\dot{W}}{\dot{m}_{LN_2}} \right).$$

Efficacité par rapport à l'idéal (*FOM*) du cycle de liquéfaction en entier :

$$FOM = -\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} / 12\,019 \text{ kJ/kg}.$$

Notez qu'aucune transition ortho/para n'a été faite. Dans ce cas, l'énergie de liquéfaction théorique de l'hydrogène est de 12 019 kJ/kg (3.34 kWh/kg). Ce sera le cas de tous les cycles présentés ici.

Cycle de liquéfaction de l'hydrogène avec pré-refroidissement à l'Hélium



Données :

Circuit d'hydrogène

- Point 1 : 1 atm et température ambiante
- Point 2 : Haute pression (2 MPa) et température ambiante
- Point 3 : Haute pression (2 MPa) et température de LN₂
- Point 4 : Haute pression (2 MPa) et température de sortie de la turbine d'hélium (~ 24 K)
- Point 5 : Mélange de vapeur et de liquide saturé
- Point 7 : Basse pression (1 atm) et température de sortie de la turbine d'hélium (~ 24 K)

Circuit d'hélium

- Point A : 1 atm et température ambiante
- Point B : Haute pression (2 MPa) et température ambiante
- Point D : Haute pression (2 MPa) et température de sortie de l'azote liquide (77 K)
- Point E : Basse pression (1 atm), détente isentropique (entropie identique au point D, la température sera alors de 23.3 K)
- Point F : Basse pression (1 atm) et température de 77 K

Circuit d'azote

- Point a : Liquide saturé (N₂)
- Point b : Vapeur saturé (N₂)
- Point c : Température ambiante (N₂)

Travail de liquéfaction de l'azote liquide, $-\dot{W}/\dot{m}_{LN_2} = 853 \text{ kJ/kg}$ (FOM=90 %)

Calcul de l'efficacité:

En appliquant la première loi de la thermodynamique au dernier échangeur de chaleur, le ratio hydrogène liquide/hydrogène comprimé sera :

$$y = \frac{\dot{m}_{LH_2}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{h_7 - h_4}{h_7 - h_{LH_2}}.$$

La puissance thermique transmise à l'hélium par l'hydrogène sur le débit d'hydrogène comprimé sera :

$$\frac{\dot{Q}_{échangée}}{\dot{m}_{H_2}} = h_3 - h_4.$$

En appliquant la première loi à tout le circuit d'hydrogène à l'exclusion du compresseur, le ratio LN_2/LH_2 requis pour pré-refroidir l'hydrogène haute pression est :

$$z = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \frac{h_2 - h_1}{y(h_c - h_a)} + \frac{h_1 - h_{LH_2}}{h_c - h_a} - \frac{\dot{Q}_{échangée}}{\dot{m}_{H_2}} \frac{1}{y(h_c - h_a)}.$$

Comme on a fixé la température au point F à 77 K, la puissance thermique transmise à l'hélium par l'hydrogène sur le débit d'hélium comprimé sera :

$$\frac{\dot{Q}_{échangé}}{\dot{m}_{He}} = h_F - h_E.$$

Le ratio LHe/LH_2 requis sera de :

$$\frac{\dot{m}_{He}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{Q_{échangée}}{\dot{m}_{H_2}} \bigg/ \frac{Q_{échangée}}{\dot{m}_{He}}.$$

En appliquant la première loi à tout le circuit d'hélium à l'exclusion du compresseur, le ratio LN_2/He requis est :

$$w = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{He}} = \frac{(h_A - h_B + h_D - h_F)}{(h_c - h_a)} \approx 0.$$

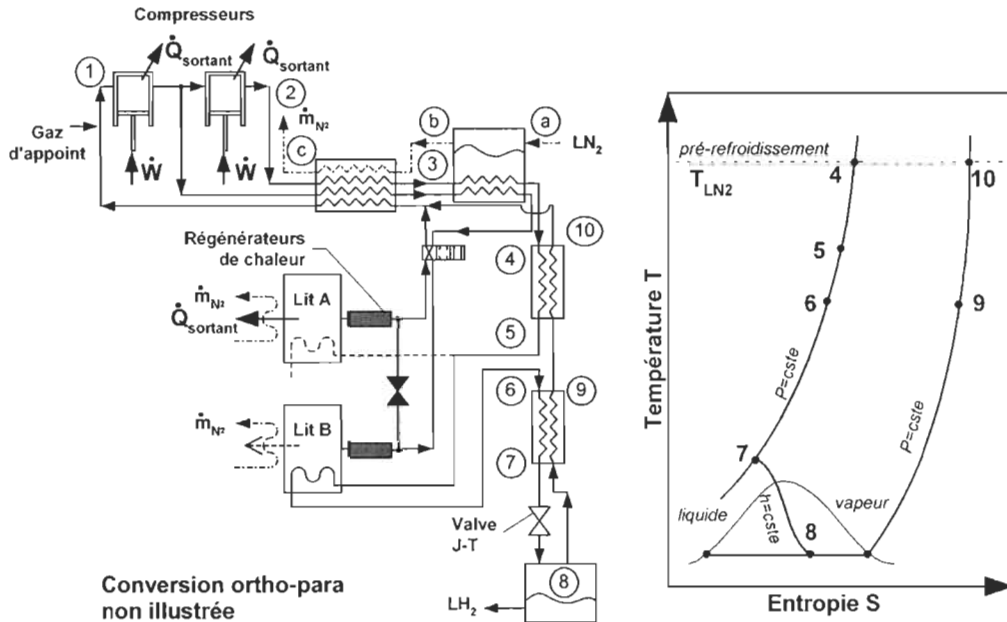
Travail total pour liquéfier 1 kg de H_2 :

$$-\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} = [T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \frac{1}{y} + [T_1(s_A - s_B) - (h_A - h_B)] \frac{1}{wy} + z \left(-\frac{\dot{W}}{\dot{m}_{LN_2}} \right).$$

Efficacité par rapport à l'idéal (*FOM*) du cycle de liquéfaction en entier :

$$FOM = -\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} \bigg/ 12\,019 \text{ kJ/kg}.$$

Cycle de liquéfaction de H₂ avec pré-refroidissement par ACM



Données :

Circuit principal d'hydrogène

- Point 1 : 1 atm et température ambiante
- Point 2 : Haute pression et température ambiante
- Point 4 : Haute pression et température de LN₂
- Point 6 : Haute pression et température de réfrigération du lit d'adsorption
- Point 8 : Mélange de vapeur et de liquide saturé
- Point 9 : 1 atm et température de réfrigération du lit d'adsorption
- Point 10 : 1 atm et température de LN₂

Circuit d'azote

- Point a : Liquide saturé (N₂)
- Point b : Vapeur saturé (N₂)
- Point c : Température de la pièce (N₂)
- $-\dot{W}/\dot{m}_{LN_2} = 853 \text{ kJ/kg}$ (FOM=90 %)

Réfrigérateur par ACM

$$COP_{ads} = FOM_{ads} * COP_{carnot,ads}$$

$$COP_{carnot} = \frac{T_{Froid}}{T_{Chaud} - T_{Froid}}$$

Calcul de l'efficacité :

En appliquant la première loi de la thermodynamique au dernier échangeur de chaleur, le ratio hydrogène liquide/ hydrogène comprimé sera :

$$y = \frac{\dot{m}_{LH_2}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{h_9 - h_6}{h_9 - h_{LH_2}}$$

En appliquant la première loi à la partie du circuit suivant le pré-refroidissement à l'azote, on obtient la puissance de réfrigération des lits d'adsorption :

$$\frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} = (h_{10} - h_{LH_2}) - \frac{1}{y} (h_{10} - h_4).$$

Azote liquide requis pour évacuer la chaleur d'adsorption :

$$\left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} \approx 1.15 \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \frac{1}{h_b - h_a}.$$

En appliquant la première loi à tout le circuit d'hydrogène à l'exclusion du compresseur, le ratio azote LN_2 / LH_2 requis est :

$$z = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \frac{h_1 - h_{LH_2}}{h_c - h_a} + \frac{h_2 - h_1}{y(h_c - h_a)} - \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \frac{1}{h_c - h_a} - \left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} \frac{h_c - h_b}{h_c - h_a}.$$

Travail requis pour la compression isotherme de l'hydrogène (n'inclut pas le travail pour les lits d'adsorption) :

$$-\frac{\dot{W}_{comp}}{\dot{m}_{LH_2}} = [T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \frac{1}{y}.$$

Travail requis pour la compression de l'hydrogène utilisé dans les lits d'adsorption :

$$-\frac{\dot{W}_{ads}}{\dot{m}_{LH_2}} = \underbrace{\frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \left(\frac{1}{COP_{ads}} \right)}_{W_{comp} \text{ à } 77K} + \underbrace{\left[\frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \left(\frac{1}{COP_{ads}} \right) - 0.15 * \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \right]}_{Q_{h,comp} \text{ à } 77K} * \frac{T_{amb} - T_{LN_2}}{T_{LN_2}}.$$

Travail requis pour la production d'azote liquide :

$$-\frac{\dot{W}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} = -\frac{\dot{W}}{\dot{m}_{LN_2}} \left(z + \left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} \right).$$

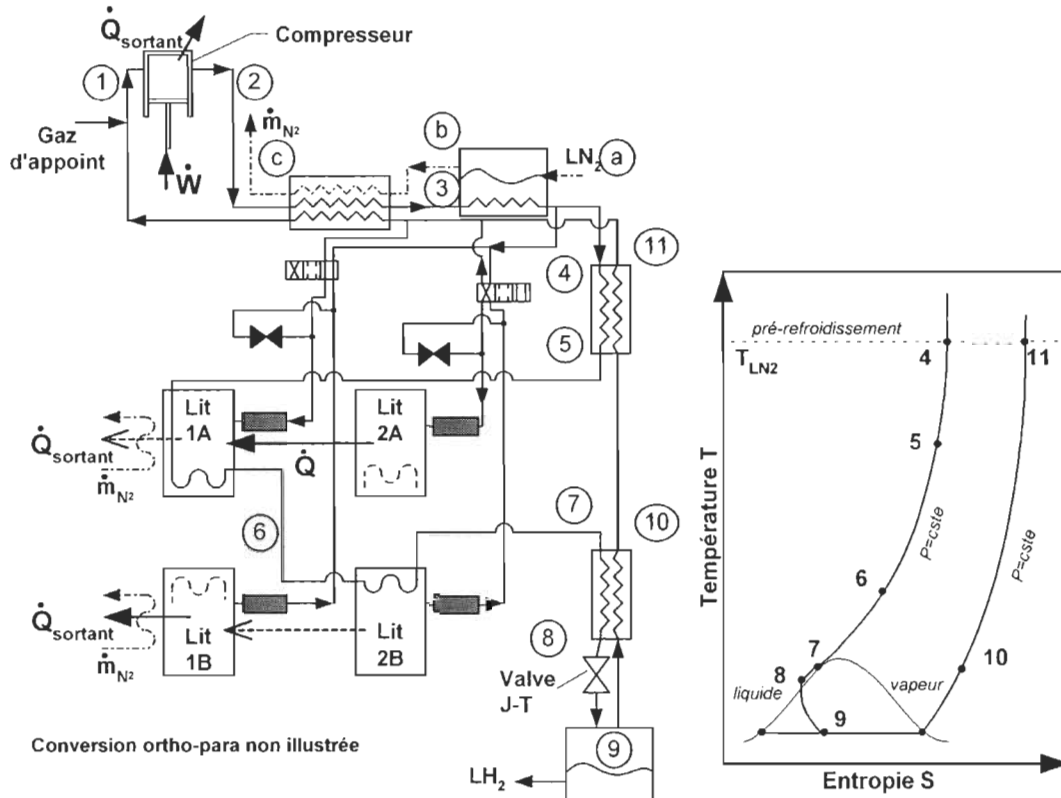
Travail total pour liquéfier 1 kg de H_2 :

$$-\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} = -\frac{\dot{W}_{comp}}{\dot{m}_{LH_2}} - \frac{\dot{W}_{ads}}{\dot{m}_{LH_2}} - \frac{\dot{W}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}}.$$

Efficacité par rapport à l'idéal (FOM) du cycle de liquéfaction en entier :

$$FOM = -\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} / 12\,019 \text{ kJ/kg}.$$

Cycle de liquéfaction de H₂ par ACM (2 lits)



Données :

Circuit principal d'hydrogène

- Point 1 : 1 atm et température ambiante
- Point 2 : Haute pression et température ambiante
- Point 4 : Haute pression et température de LN₂
- Point 6 : Haute pression et température de réfrigération du lit d'adsorption #1
- Point 7 : Haute pression et température de réfrigération du lit d'adsorption #2
- Point 9 : Mélange de vapeur et de liquide saturé
- Point 10 : 1 atm et température de réfrigération du lit d'adsorption
- Point 11 : 1 atm et température de LN₂

Circuit d'azote

- Point a : Liquide saturé (N₂)
- Point b : Vapeur saturé (N₂)
- Point c : Température de la pièce (N₂)
- $-\dot{W}/\dot{m}_{LN_2} = 815 \text{ kJ/kg}$ (FOM=91 %)

Réfrigérateurs par ACM

$$COP_{ads,1} = FOM_1 * COP_{carnot1}$$

$$COP_{ads,2} = FOM_2 * COP_{carnot2}$$

Calcul de l'efficacité:

En appliquant la première loi de la thermodynamique au dernier échangeur de chaleur, le ratio hydrogène liquide/ hydrogène comprimé sera :

$$y = \frac{\dot{m}_{LH_2}}{\dot{m}_{H_2}} = \frac{h_{10} - h_7}{h_{10} - h_{LH_2}}.$$

La puissance de réfrigération nécessaire pour refroidir l'hydrogène haute pression avec les lits du deuxième étage d'adsorption est :

$$\frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \frac{1}{y} (h_6 - h_7).$$

En appliquant la première loi de la thermodynamique à la partie du circuit suivant le pré-refroidissement à l'azote, on trouve la puissance de réfrigération nécessaire pour refroidir l'hydrogène avec les lits du premier étage d'adsorption :

$$\frac{\dot{Q}_{Froid,1}}{\dot{m}_{LH_2}} = (h_{11} - h_{LH_2}) - \frac{1}{y} (h_{11} - h_4) - \frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}}.$$

Puissance thermique évacuée des lits du second étage vers les lits du premier étage d'adsorption :

$$\frac{\dot{Q}_{Chaud,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \approx 1.15 \frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}}.$$

Azote liquide requis pour le refroidissement des lits du premier étage d'adsorption:

$$\left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} \approx 1.15 \left(\frac{\dot{Q}_{Froid,1}}{\dot{m}_{LH_2}} + \frac{\dot{Q}_{Chaud,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \frac{1}{h_b - h_a}.$$

Ration azote liquide/hydrogène liquide requis pour pré-refroidir l'hydrogène haute pression.

$$z = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \frac{h_1 - h_{LH_2}}{h_c - h_a} + \frac{h_2 - h_1}{y(h_c - h_a)} - \left(\frac{\dot{Q}_{Froid,1}}{\dot{m}_{LH_2}} + \frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \frac{1}{h_c - h_a} - \left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} \frac{h_c - h_b}{h_c - h_a}.$$

Travail requis pour la compression isotherme de l'hydrogène (n'inclue pas le travail pour les lits d'adsorption) :

$$-\frac{\dot{W}_{comp}}{\dot{m}_{LH_2}} = [T_1(s_1 - s_2) - (h_1 - h_2)] \frac{1}{y}.$$

Travail requis pour la production d'azote liquide :

$$-\frac{\dot{W}_{LN_2,comp}}{\dot{m}_{LH_2}} = -\frac{\dot{W}}{\dot{m}_{LN_2}} \left(\left(\frac{\dot{m}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right)_{ads} + z \right).$$

Travail requis pour la compression de l'hydrogène utilisé dans les lits du premier étage d'adsorption :

$$-\frac{\dot{W}_{ads,1}}{\dot{m}_{LH_2}} = \underbrace{\left(\frac{\dot{Q}_{Froid,1}}{\dot{m}_{LH_2}} + \frac{\dot{Q}_{Chaud,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \left(\frac{1}{COP_{ads,1}} \right)}_{\dot{W}_{comp,1} \text{ à } 77K} + \underbrace{\left[\left(\frac{\dot{Q}_{Froid,1}}{\dot{m}_{LH_2}} + \frac{\dot{Q}_{Chaud,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \left(\frac{1}{COP_{ads,1}} \right) - 0.15 * \frac{\dot{Q}_{Froid}}{\dot{m}_{LH_2}} \right]}_{\dot{Q}_{h1,comp} \text{ à } 77K} * \frac{T_{amb} - T_{LN_2}}{T_{LN_2}}.$$

Travail requis pour la compression de l'hydrogène utilisé dans les lits du second étage d'adsorption :

$$-\frac{\dot{W}_{ads,2}}{\dot{m}_{LH_2}} = \underbrace{\left(\frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \left(\frac{1}{COP_{ads,2}} \right)}_{\dot{W}_{comp,2} \text{ à } T_6} + \underbrace{\left[\left(\frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right) \left(\frac{1}{COP_{ads,1}} \right) - 0.15 * \frac{\dot{Q}_{Froid,2}}{\dot{m}_{LH_2}} \right]}_{\dot{Q}_{h,2,comp} \text{ à } T_6} * \frac{T_{amb} - T_6}{T_6}.$$

Travail total pour liquéfier 1 kg de H₂ :

$$-\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} = -\frac{\dot{W}_{comp}}{\dot{m}_{LH_2}} - \frac{\dot{W}_{ads,1}}{\dot{m}_{LH_2}} - \frac{\dot{W}_{ads,2}}{\dot{m}_{LH_2}} - \frac{\dot{W}_{LN_2}}{\dot{m}_{LH_2}}.$$

Efficacité par rapport à l'idéal (*FOM*) du cycle de liquéfaction en entier :

$$FOM = -\frac{\dot{W}_{total}}{\dot{m}_{LH_2}} / 12\,019\,kJ/kg.$$

Notez que, dans certains cas, l'hydrogène haute pression n'a pas à passer par les lits du premier étage d'adsorption (sa température étant déjà suffisamment abaissée par l'échangeur de chaleur avec le retour du gaz, étape 4-5). $\dot{Q}_{Froid,1}$ sera nul et $\dot{Q}_{Froid,2}$ sera obtenu en utilisant l'équation normalement utilisée pour $\dot{Q}_{Froid,1}$.

Références

- ACEVES, S.M., G.D. Berry, J. Martinez-Frias et F. Espinosa-Loza. **2006**. « Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 31 : pp. 2274-2283.
- AGARWAL, R.K. et J.A. Schwarz. **1988**. « Analysis of High Pressure Adsorption of Gases on Activated Carbon by Potential Theory ». Carbon. Vol. 26 : pp. 873-887.
- AHLUWALIA, R.K., T.Q. Hua et J.-K. Peng. **2007**. « Fuel cycle efficiencies of different automotive on-board hydrogen storage options ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 32 : pp. 3592-3602.
- AHLUWALIA, R.K., J.-C. Peng, T.Q. Hua, R. Kumar. **2006**. System Level Analysis of Hydrogen Storage - 2006 DOE Hydrogen Program Review. Lien (30 juin 2008) : http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st_19_ahluwalia.pdf
- Air LiquideTM. **2008**. Hydrogen liquefiers - HYLIAL range, Lien (18 juillet 2008) : <http://www.dta.airliquide.com/en/space/ground-equipment-for-gas-liquefaction/liquefacteurs-hydrogene-standard-hylial.html>
- ALAM, K.C.A., B.B. Saha, Y.T. Kang , A. Akisawa et T. Kashiwagi. **2000**. « Heat exchanger design effect on the system performance of silica gel adsorption refrigeration systems ». International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 43: pp. 4419-4431.
- AMANKWAH, K.A.G. et J.A. Schwarz. **1995**. « A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation ». Carbon. Vol. 33 (9) : pp. 1313-1319.
- ARANOVITH, G.L. et Donohue M.D. **1996**. « Adsorption of Supercritical Fluids ». Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 180 : pp. 537-541.
- BAE, J.-S. et S.K. Bhatia. **2006**. « High-Pressure Adsorption of Methane and Carbon Dioxide on Coal ». Energy & Fuels. Vol. 20 : pp. 2599-2607.
- BARRON, R. F. **1985**. Cryogenic Systems, 2nd Edition. New York: Oxford University Press. 507 p.

BASUMATARY, R., P. Dutta, M. Prasad et K. Srinivasan. **2005**. « Thermal Modeling of Activated Carbon Based Adsorptive Natural Gas Storage System ». Carbon. Vol. 43 : pp. 541-549.

BATOS-NETO, M., A.E.B. Torres, D.C.S. Azevedo et C.L. Cavalcante Jr. **2005**. « A Theoretical and Experimental Study of Charge and Discharge Cycles in a Storage Vessel for Adsorbed Natural Gas ». Adsorption. Vol. 11 : pp. 147-157.

BEDBAK, S.S. et M.R. Gopal. **2005**. « Performance analysis of a compressor driven metal hydride cooling system ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 30 : pp. 1127-1137.

BÉNARD, P. et R. Chahine. **2001**. « Modeling of Adsorption Storage of Hydrogen on Activated Carbons ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 26 : pp. 849-855.

BÉNARD, P. et R. Chahine. **1997**. « Modeling of High-Pressure Adsorption Isotherms above the Critical Temperature on Microporous Adsorbents: Application to methane ». Langmuir. Vol. 13 : pp. 808-813.

BÉNARD, P., R. Chahine, P.A. Chandonia, D. Cossement, G. Dorval-Douville, L. Lafi, P. Lachance, R. Paggiaro et E. Poirier. **2007**. « Comparison of hydrogen adsorption on nanoporous materials ». Journal of Alloys and Compounds. Vol. 446-447 : pp. 380-384.

BMW. **2008**. BMW Hydrogen 7. Lien (23 juillet 2008) : http://www.bmw.com/com/en/insights/technology/cleanenergy/phase_2/cleanenergy.html

BOSSEL, U., Eliasson, B., Taylor, G. **2005** The Future of the Hydrogen Economy : Bright or Bleak? – Final report. 15 April 2003, Revised: 28 October 2004, Updated: 26 February 2005. Presented at the European Fuel Cell Forum. Lien (10 juillet 2008) : http://www.efcf.com/reports/E02_Hydrogen_Economy_Report.pdf

BRUNNER, T. **2008**. « Automotive Hydrogen Storage Portfolio and Best Fit Application. (BMW Group Clean Energy Fuel Systems) ». NHA Annual Conference 2008 , (Sacramento, Californie, 30 mars au 3 avril 2008).

CHANG, K.J. et O. Talu. **1996**. « Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge ». Applied Thermal Engineering. Vol. 16 (5) : pp. 359-374.

CRITOPH, R.E. et L. Turner. **1995**. « Heat transfer in granular activated carbon beds in the presence of adsorbable gases ». International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 38 (9) : pp. 1577-1585.

CRUZ, P., J.C. Santos, F. D. Magalhães et A. Mendes. **2003**. « Cyclic Adsorption Separation Processes: Analysis Strategy and Optimization Procedure ». Chemical Engineering Science. Vol. 58 : pp. 3143-3158.

CZERNY, A.M., P. Bénard et R. Chahine. **2005**. « Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling ». Langmuir. Vol. 21 : pp. 2871-2875.

CZERNY, A.M. **2005**. « Effets thermiques dans les systèmes d'adsorption ». Mémoire de maîtrise. Trois-Rivières. Université du Québec à Trois-Rivières. 76 p.

DELAHAYE, A., A. Aoufi, A. Gicquel et I. Pentchev. **2002**. « Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects ». AIChE Journal. Vol. 48 : pp. 2061-2073.

DO, D.D., H.D. Do. **2003**. « Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density ». Carbon. Vol. 41 : pp.177-1791.

DOE (U.S. Department of Energy). **2006**. H2A Delivery Components Model Version 1.1: Users Guide, April 7, 2006. Lien (18 juillet 2008) : http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/h2a_delivery_doc.pdf

DOE (U.S. Department of Energy). **2008**. Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems: Current R&D Focus is on 2010 Targets. Lien (30 juin 2008) : http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf

DREISBACH, F., H.W. Lösch and P. Harting. **2002**. « Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume ». Adsorption. Vol. 8 : pp. 95-109.

DRNEVICH, R. **2003**. Hydrogen Delivery - Liquefaction & Compression. Praxair –Tonowanda, NY, Strategic Initiatives for Hydrogen Delivery Workshop (7 Mai, 2003). Lien (10 juillet 2008) : http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/liquefaction_comp_pres_praxair.pdf

DUBININ, M.M. **1975**. « Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores ». In D.A. Cadenhead, J.F. Danielli and M.D. Rosenberg, (éd), Progress in Membrane and Surface Science, New York: Academic Press, Vol. 9, ch. 1, pp.1-70.

DUBININ, M.M. **1960**. « The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces ». Chemical Review; Vol. 60 : pp. 235-241.

Dynetek Industries Ltd. **2008**. 350 bar/5075 psi Hydrogen DyneCell Cylinders. Lien (30 juin 2008) : http://www.dynetek.com/pdf/350_Bar_Specifications.pdf

Ford Motor Company. **2007**. Hydrogen Fuel Cell Vehicle & Infrastructure Demonstration Program Review. Lien (10 juillet 2008) : http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/tv_2_frenette.pdf

GREGG, S.J., K.S.W. Sing. **1982**. Adsorption, Surface Area and Porosity, London: Academic Press.

General Motors Corporation. **2008**. Fuel Cells. Lien (10 juillet 2008) : http://www.gm.com/explore/technology/fuel_cells/

Honda Motor Corporation, **2008**. FCX Clarity – Zero emission Hydrogen Powered Fuel Cell Sedan. Lien (10 juillet 2008) : <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>

HERMOSILLA-LARA, G., G. Momen, P.H. Marty, B. Le Neindre et K. Hassouni. **2007**. « Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the thermal effects during the charging process ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 32 : pp.1542-1553.

HIMENO, S., T. Komatsu et S. Fujita. **2005**. « High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons ». Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 50 : pp. 369-376.

ISAEVA, V.I. et L.M. Kustov. **2007**. « Metal-Organic Frameworks -New Materials for Hydrogen Storage ». Russian Journal of General Chemistry. Vol. 77(4) : pp. 721-739

KIKKINIDES, E., M. Konstantakou, M.C. Georgiadis, T.A. Steriotis et A.K. Stubos. **2006**. « Multiscale modeling and optimization of H₂ storage using nanoporous adsorbents ». AIChE Journal. Vol. 52 (8) : pp. 2964-2977

KIM, K.J., K.T. Feldman, G. Lloyd et A. Razani. **1997**. « Compressor-driven metal-hydride heat pumps ». Applied Thermal Engineering. Vol. 17 : pp. 551-560.

LAMARI, M., A. Aoufi et P. Malbrunot. **2000**. « Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption ». AIChE Journal. Vol. 46 (3) : pp. 632-646.

LEMMON, E.W., A.P. Peskin, M.O. McLinden and D.G. Friend. **2000**. NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12, Version 5.0, Washington, DC : US. Secretary of Commerce.

LEPPARD, C.J. et S. Leslie. **1980**. Adsorption heat pump. US Patent No. 4183734.

Linde Kryotechnik AG. **2008**. Hydrogen liquefiers. Lien (18 juillet 2008) : <http://www.linde-kryotechnik.ch/1259/1260/1308/1309.asp>

LIU, Y., H. Kabbour, C. M. Brown, D. A. Neumann et C.C. Ahn. **2008**. « Increasing the Density of Adsorbed Hydrogen with Coordinatively Unsaturated Metal Centers in Metal-Organic Frameworks ». Langmuir. Vol. 24 : pp. 4772-4777.

MAZUMDAR, S., M.R. Gopal et S. Bhattacharyya **2005**. « Thermodynamic analysis and optimization of compressor-driven metal hydride cooling systems ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 30 : pp. 631-641.

MEUNIER, F. **1998**. « Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications ». Applied Thermal Engineering. Vol. 18 : pp. 715-729.

MICHELSSEN, J. et R. Chahine. **2005**. Communication privée

MILLER, E.B. **1929**. « The development of silica gel refrigeration ». Refrigeration Engineering – The American Society of Refrigerating Engineers. Vol. 17 (4) : pp. 103-108.

MORAN, M.J. et H.N. Shapiro. **1996**. « Chapter 10 – Refrigeration and Heat Pump Systems ». Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 3rd edition. pp. 453-486. New York: John Wiley & Sons, Inc.

MOTA, J.P.B., A.E. Rodrigues, E. Saadjan et D. Tondeur. **1997**. « Dynamics of Natural Gas Adsorption Storage Systems Employing Activated Carbon ». Carbon. Vol. 35 (9) : pp. 1259-1270.

- MOTA, J.P.B., I.A.A.C. Esteves et M. Rostam-Abadi. **2004**. « Dynamic Modelling of an Adsorption Storage Tank Using a Hybrid Approach Combining Computational Fluid Dynamics and Process Simulation ». Computers and Chemical Engineering. Vol. 28 : pp. 2421-2431.
- MURATA, K., J. Miyawaki and K. Kaneko. **2002**. « A Simple Determination Method of Absolute Adsorbed Amount for High Pressure Gas Adsorption ». Carbon. Vol. 40 : pp. 425-428.
- MURATA, K., M. El-Merraoui et K. Kaneko. **2001**. « A New Determination Method of Absolute Adsorption Isotherm of Supercritical Gases Under High Pressure with a Special Relevance to Density-Functional Theory Study ». Journal of Chemical Physics. Vol. 114 (9) : pp. 4196-4205.
- MYERS, A.L. et P.A. Monson. **2002**. « Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and experiment ». Langmuir. Vol. 18(26) : pp. 10261-10273.
- OZAWA, S., S. Kusumi and Y. Ogino. **1976**. « Physical Adsorption of Gases at High Pressure IV. An Improvement of the Dubinin-Astakhov Adsorption Equation ». Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 56 (1) : pp. 83-91.
- POIRIER, E., R. Chahine, P. Bénard, L. Lafi, G. Dorval-Douville et P.A. Chandonia. **2006**. « Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes ». Langmuir. Vol. 22 (21) : pp. 8784-8789.
- PRIBYLOV, A.A., I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovstova et S.M. Kalashnikov. **2000**. « Thermodynamic Parameters of Excess and Absolute Adsorption of CH₄ and SF₆ on Carbons ». Russian Chemical Bulletin, International Edition. Vol. 49 (12) : pp. 1993-1999.
- ROSS, D.K. **2006**. « Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars ». Vacuum. Vol. 80 : pp. 1084-1089.
- ROUQUEROL, F., J. Rouquerol et K. Sing. **1998**. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. San Diego : Academic Press.
- ROUSSEL, T., R.J.-M. Pellenq, M. Bienfait, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, F. Béguin et M. Johnson. **2006**. « Thermodynamic and Neutron Scattering Study of Hydrogen Adsorption in Two Mesoporous Ordered Carbons ». Langmuir. Vol. 22 (10) : pp. 4614-4619.

- SALEM, M.M.K, P. Braeuer, M.v. Szombathely, M. Heuchel, P. Harting, K. Quitzch et M. Jaroniec. **1998**. « Thermodynamics of High-Pressure Adsorption of Argon, Nitrogen, and Methane on Microporous Adsorbents ». Langmuir. Vol. 14 (12) : pp. 3376-3389.
- SIRCAR, S. **1999**. « Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorption - Revisited ». Industrial and Engineering Chemistry Research. Vol. 38 (10) : pp. 3670-3682.
- SIRCAR, S. et J.R. Hufton. **2000**. « Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? ». Adsorption. Vol. 6 : pp. 137-147.
- STEELE, W.A. **1974**. « The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Vol 3, Topic 14. Properties of Interfaces ». In D.H. Everett (éd.), The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, D.D. Eley, F.C. Tompkins (éd.). Oxford: Pergamon Press.
- SWARD, B.K. et M.D. LeVan. **1999**. « Examination of the performance of a compression-driven adsorption cooling cycle ». Applied Thermal Engineering. Vol. 9 : pp. 1-20.
- SWARD, B.K., M.D. LeVan, et F. Meunier **2000**. « Adsorption heat pump modeling: the thermal wave process with local equilibrium ». Applied Thermal Engineering. Vol. 20 : pp. 759-780.
- SYED, M.T., S.A. Sherif, T.N. Veziroglu et J.W. Sheffield. **1998**. « An economic analysis of three hydrogen liquefaction systems ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 23 (7) : pp. 565-576.
- TALU, O. et A.L. Myers. **2001**. « Molecular Simulation of Adsorption: Gibbs Dividing Surface and Comparison with Experiment ». AIChE Journal. Vol. 47 (5) : pp. 1160-1168.
- TENG, Y., R.Z. Wang et J.Y. Wu. **1997**. « Study of the Fundamentals of Adsorption Systems ». Applied Thermal Engineering. Vol. 17 (4) : pp. 327-338.
- T-RAISSI, A., K. Hesselmann et J.E. Funk. **1991**. « Exergy analysis of hydrogen liquefaction cycles ». Dans Proceedings of the XVIIIth International Congress of Refrigeration (Montréal, 10-17 août 1991) Paris : Institut international du froid. pp. 343-355.
- THOMAS, K.M. 2007. « Hydrogen adsorption and storage on porous materials ». Catalysis Today. Vol. 120 : pp. 389-398.

Toyota Motor Corporation. **2008**. Toyota FCHV. Lien (10 juillet 2008) : <http://www.toyota.co.jp/en/tech/environment/fchv/index.html>

VASILIEV, L.L., L.E. Kanonchik, A.G. Kulakov et V.A. Babenko. **2007**. « Hydrogen storage system based on novel carbon materials and heat pipe heat exchanger ». International Journal of Thermal Sciences. Vol. 46 : pp. 914-925.

VUONG, T. et P. A. Monson. **1996**. « Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids ». Langmuir. Vol. 12 : pp. 5425-5432.

WALTON K.S. et M.D. LeVan. **2003**. « Consistency of Energy and Material Balances for Bidisperse Particles in Fixed-Bed Adsorption and Related Applications ». Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 42 : pp. 6938-6948.

WANG, R. Z., Y. X. Xu, J.Y. Wu et W. Wang **1998**. « Experiments on heat-regenerative adsorption refrigerator heat pump ». International Journal of Energy Research. Vol. 22 : pp. 935-941.

ZHANG S.-Y., O. Talu et D.T. Hayhurst. **1991**. « High-Pressure Adsorption of Methane in NaX, MgX, CaX, SrX, and BaX ». The Journal of Physical Chemistry. Vol. 95 : pp. 1722-1726.

ZHOU L., Y. Zhou et Y. Sun. **2004**. « Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen ». International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 29 : pp. 319-322.

ZHOU, Y.-P., S.-P. Bai, L. Zhou et B. Yang. **2001**. « Studies on the Physical Adsorption Equilibria of Gases on Porous Solids over a Wide Temperature Range Spanning the Critical Region – Adsorption on Microporous Activated Carbon ». Chinese Journal Chemistry. Vol. 19 : pp. 943-948.

ZHOU, Y. et L. Zhou. **1996**. « Experimental Study on High-Pressure Adsorption of Hydrogen on Activated Carbon ». Science in China, Series B: Chemistry. Vol. 39 (6) : pp. 598-607.